

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA - Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génies des Procédés



# MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés  
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

M<sup>lle</sup> Hannat Yasmina

M<sup>me</sup> Benbellil Houda

*Thème*

**Evaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de  
feuilles de Persil (*Petroselinum Crypsum*) vis-à-vis  
du phénomène d'entartrage**

Soutenu le 29/09/2021

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> N. CHERCHOUR	Maître de Conférences (UAMB)	Présidente
M <sup>me</sup> K. MADI	Maître de Conférences (UAMB)	Examinatrice
M <sup>me</sup> H. TIGHIDET	Maître de Conférences (UAMB)	Encadreur

Promotion 2020 - 2021

### **Remerciements**

*En premier lieu nous remercions Allah tout puissant de nous avoir donné le courage et santé pour réaliser ce travail.*

*Ce travail de master a été effectué au sein du Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) du département Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université de Bejaia.*

*On exprime toute notre gratitude à madame **TIGHIDET HASSIBA**, maître de conférences à l'université de Bejaia d'avoir accepté de nous encadrer. On voudra la remercier pour le temps, la patience et la confiance qu'elle nous a accordée. On a bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur et sa persévérance. Son expérience, ces précieux conseils et ses encouragements ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Madame N. CHERCHOUR pour avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Madame K. MADI pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Que tous les enseignants ayant contribué à notre formation, trouvent ici l'expression de nos respectueuses reconnaissances.*

*Mémoire aux personnels du laboratoire LECVE pour leur aide, en particulier KATIA pour sa sympathie et son aide.*

*À toutes personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent dans ce témoignage l'expression de notre gratitude, nos profonds respects, et notre parfaite considération.*

*À tous les étudiants de master Génie des matériaux, promotion 2021.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A l'âme de ma très chère grand-mère,*

*A mes parents*

*Qui me procurent tant de soutien, d'amour et d'affection ; ma  
moindre réussite est le fruit de leur sacrifice, dévouement et  
persévérance ; je leurs dédie ce travail en signe d'une sincère  
reconnaissance et d'une gratitude éternelle,*

*A mes chères frères Yacine et Abdourahim,*

*A toute ma famille : mes cousins et mes cousines,*

*A ma chère amie Houda qui a partagé ce travail avec moi ,*

*A mes chères amies : Djidji , Lylia , Assia, Melissa.*

*Yasmina*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chères parents qui m'ont soutenu depuis toujours : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.*

*Mon mari Kamel qui m'a soutenu toute au long de mon parcours universitaire,*

*Mon cher fils Yasser,*

*Mes très chère sœurs Lina et Siham,*

*A l'âme de ma très chère grand-mère,*

*A toute ma famille : mes cousins et cousines,*

*A ma très chère amie yasmina qui a partagé ce travail avec moi ,*

*A mes amies Mounia, Sarah.*

*Houda*

# *Table de matières*

## Table de matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I : Partie théorique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Entartrage.....	3
1.3. Equilibre calco-carbonique.....	4
I.4. Causes de l'entartrage .....	5
I.5.Conséquences de l'entartrage.....	5
I.5.1. Conséquences hydrauliques.....	5
I.5.2.Conséquences thermiques.....	5
I.5.3. Conséquences bactériologiques.....	5
I.5.4. Conséquences mécaniques .....	6
I.5.5. Conséquences économiques.....	6
I.6. Carbonate de calcium.....	6
I.6.1. Cinétique de formation du précipité de $\text{CaCO}_3$ .....	6
I.6.2. Variétés cristallographiques de $\text{CaCO}_3$ .....	7
I.6.2.1. Calcite.....	7
I.6.2.2. Aragonite.....	7
I.6.2.3. Vatérite.....	8
I.7. Paramètres influencent sur l'entartrage.....	8
I.7.1. Influence de la dureté de l'eau.....	8
I.7.2. Température de l'eau.....	9
I.7.3. Influence du pH.....	9
I.7.4. Influence de la nature de la paroi de canalisation.....	9

I.8. Remèdes de l'entartrage.....	9
I.8.1. Traitement chimique.....	10
I.8.1.1. Vaccination acide.....	10
I.8.1.2. Décarbonatation à la chaux.....	10
I.8.1.3. Traitement par complexation (séquestration).....	10
I.8.2. Traitements physiques.....	11
I.9. Inhibiteurs d'entartrage.....	11
I.9.1. Définition des inhibiteurs d'entartrage.....	11
I.9.2. Différentes familles d'inhibiteurs.....	11
I.9.2.1. Phosphates inorganiques.....	11
I.9.2.2. polyphosphonates.....	12
I.9.2.3. Polycarboxylates.....	12
I.9.3. Inhibiteurs verts.....	12
I.10. Persil.....	13
I.10.1. Historique .....	13
I.10.2. Appartenance.....	13
I.10.3. Description botanique de persil.....	13
I.10.4. Composition chimique du persil.....	14
I.10.5. Effets thérapeutiques de persil .....	16
I.10.6. Bienfaits du persil.....	17
I.10.6.1. Activité anti oxydante.....	17
I.10.6.2. Activité anti diabétique.....	17
I.10.6.3. Activité plaquettaire.....	17

I.10.7. Récolte et conservation du persil..... 18

I.10.7.1. Cueillette..... 18

I.10.7.2. Séchage.....18

I.10.7.3. Stockage..... 19

I.10.8. Mode d'utilisation..... 19

I.11. Conclusion .....19

**Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale**

II.1. Introduction..... 21

II.2. Cellule électrochimique ..... 21

II.2.1. Electrode de travail.....21

II.2.2. Electrode de référence..... 23

II.2.3. Electrode auxiliaire.....23

II.2.4. Électrolyte..... 23

II.3. Préparation des électrodes.....24

II.4. Montage Potentiostatique.....25

II.5. Préparation de l'extrait de feuilles de persil..... 26

II.4.1. Préparation de la solution mère de 20 g/l..... 26

II.4.2. Préparation de solution fille..... 27

II.5. Techniques expérimentales utilisées .....28

II.5.1. Chronoampérométrie (CA)..... 28

II.5.2. Voltampérométrie.....28

II.5.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)..... 29

II.5.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)..... 29  
 II.6. Conclusion .....29

**Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Introduction..... 31  
 III.2. Choix des paramètres électrochimiques de dépôt de tartre..... 31  
 III.2.1. Vitesse de balayage de l'électrode..... 32  
 III.2.2. Vitesse de rotation de l'électrode de travail.....33  
 III.2.2.1. Détermination du potentiel imposé pour les essais chronoampérométriques .....33  
 III.2.2.1. Influence de la vitesse de rotation : Critère de LEVICH.....35  
 III.3. Cinétique de précipitation du tartre en absence d'inhibiteur..... 36  
 III.3.1. Dépôt de tartre par chronoampérométrie..... 36  
 III.3.2. Caractérisation du dépôt formé par (SIE)..... 39  
 III.4. Test de pouvoir anti - tartre de l'extrait de feuilles de persil.....42  
 III.4.1. Caractérisation de la poudre de l'extrait de plante par Spectroscopie Infra- Rouge Transformée de Fourier..... 42  
 III.4.2. Evaluation du pouvoir anti-dépôt du persil par voltamétrie .....43  
 III.4.3. Evaluation de pouvoir anti-dépôt du persil par chronoampérométrie..... 44  
 III.4.4. Evaluation du pouvoir anti-dépôt de persil par spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....45  
 III.4.Conclusion.....46  
 Conclusion générale .....47  
 Références bibliographiques.....49

## Liste des abréviations

**C** : Concentration de l'espèce en solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

**Ca** : Calcium.

**CA** : Chronoampérométrie.

**CaCO<sub>3</sub>** : Carbonate du calcium.

**C<sub>dc</sub>** : Capacité de la double couche ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ ).

**CFC** : Cubique face centré.

**D** : Coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

**E** : Potentiel (V).

**E.D.T.A** : Acide éthylène diaminetétracétique.

**ECS** : Electrode au calomel saturé.

**E<sub>f</sub>** : Potentiel finale (V).

**E<sub>i</sub>** : Potentiel initial (V).

**F** : Constante de Faraday ( $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

**f<sub>max</sub>** : Fréquence maximale (Hz).

**FTIR** : Spectroscopie Infra-Rouge à transformé de Fourier.

**i** : Densité de courant ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ).

**i<sub>0</sub>** : Densité de courant initiale ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ).

**I<sub>0</sub>** : Courant initial ( $\mu\text{A}$ ).

**i<sub>c</sub>** : Courant capacitif ( $\mu\text{A}$ ).

**I<sub>E</sub>** : Indice d'entartrage.

**i<sub>f</sub>** : Courant faradique ( $\mu\text{A}$ ).

**i<sub>l</sub>** : Courant limite ( $\mu\text{A}$ ).

**IR** : Infra-rouge.

**I<sub>res</sub>** : Courant résiduel ( $\mu\text{A}$ ).

**i<sub>res</sub>** : Densité de courant résiduelle ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ).

**K** : Constante de LEVICH ( $\text{A}/(\text{rad/s})^{1/2}$ ).

**KCl** : Chlorure de potassium.

**K<sub>s</sub>** : Produit de solubilité.

**n** : Nombre d'électrons échangés.

**NTU** : Unité de turbidité néphélométrique.

**P.C** : Petroselinum crispum.

**pH<sub>sol</sub>** : pH de la solution.

**ppm** : Particule par million.

**R<sub>E</sub>** : Résistance de l'électrolyte ( $\Omega$ ).

**R<sub>tc</sub>** : Résistance de transfert de charge ( $\Omega$ ).

**S** : Surface de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ ).

**SiC** : Carbure de silicium.

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**t** : Temps (min).

**TA** : Titre alcalimétrique ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

**TAC** : Titre alcalimétrique complet ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

**TDS** : Totale des solides dissous.

**t<sub>E</sub>** : Temps d'entartrage (s).

**TH** : Titre hydrotimétrique ( $^{\circ}\text{F}$ ).

**t<sub>N</sub>** : Temps d'entartrage de l'eau non traitée.

**t<sub>T</sub>** : Temps d'entartrage de l'eau traitée.

**V** : Volume ( $\text{cm}^3$ ).

**VL** : Voltamétrie linéaire.

**|Z|** : Module d'impédance.

$^{\circ}\text{C}$  : Degré Celsius.

$^{\circ}\text{F}$  : Degré français.

### Symboles Grecs

**$\beta$**  : Coefficient de sursaturation.

**$\delta$**  : Coefficient de sursaturation.

**$\nu$**  : Viscosité cinématique du milieu ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

**$\omega$**  : Vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $\text{tr.min}^{-1}$ ).

## Liste des figures

### *Chapitre I*

Figure I.1 : Interaction entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ .....	4
Figure I.2 : Photographie de la calcite.....	7
Figure I.3 : Photographie de l'aragonite.....	8
Figure I.4 : Photographies de la Vatérite : en lentille et en rose de sable.....	8
Figure I.5 : Image illustrant le persil.....	14

### *Chapitre II*

Figure II.1 : Cellule électrochimique.....	21
Figure II.2 : Photo de l'électrode d'or et représentation de sa structure cristallographique....	23
Figure II.3 : Photos de polissage à l'ultrason et polissage mécanique.....	25
Figure II.4 : Potentiostat/galvanostat PGP 201 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster.....	26
Figure II.5 : Photos de feuilles de persil séché et de la poudre broyée obtenue.....	26
Figure II.6 : Agitation magnétique de la solution.....	27
Figure II.7 : Schéma de fonctionnement de la Spectroscopie Infra-Rouge.....	30

### *Chapitre III*

Figure III.1 : Courbes $I=f(E)$ enregistrés sur l'électrode d'or a différentes vitesses de balayage de potentiel.....	32
Figure III.2 : Courbes intensité-potentiel enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de rotation de l'électrode.....	33
Figure III.3 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $1/\omega^{1/2}$ sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.....	35
Figure III.4 : Courbe chronoampérométrique enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.....	37
Figure III.5 : Diagramme SIE sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.....	39
Figure III.6 : Courbes chronoampérometriques enregistrées sur l'électrode d'or a différents potentiels imposés.....	41
Figure III.7 : Spectre FTIR de la poudre de feuilles de persil.....	42

Figure III.8 : Courbe intensité-potentiel enregistré sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia contenant 50 ppm de l'extrait de feuilles de persil.....	43
Figure III.9 : Courbes chronoampérométrique enregistré sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....	44
Figure III.10 : Spectre SIE d'une électrode en or plongée dans l'eau de Bejaia avec et sans la concentration efficace en tartrifuge.....	46

## Liste des tableaux

### *Chapitre I*

Tableau I.1 : Analyse chromatographique du persil.....	15
Tableau I.2 : Composition en minéraux de persil.....	16
Tableau I.3 : Composition en vitamines de persil.....	16

### *Chapitre II*

Tableau II.1 : Propriétés physiques de l'or.....	22
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'eau de Bejaia.....	24

### *Chapitre III*

Tableau III.1 : Paramètres caractéristiques de la figure III.4.....	39
Tableau III.2 : Paramètres extraits de diagramme de Nyquist enregistré sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.....	40
Tableau III.3 : Paramètres extraits des courbes chronoampérométriques.....	41
Tableau III.4 : Paramètres tirés des courbes chronoampérométriques de la figure III.9.....	45

***Introduction  
générale***

### Introduction générale

L'eau est un élément précieux et indéniablement indispensable à la vie. Cette ressource naturelle recouvre les trois quarts de notre planète, avec seulement 0,014% d'eau douce (Benkedour 2018). Les eaux naturelles acquièrent leurs caractéristiques chimiques par dissolution et par des réactions avec des solides, des liquides et des gaz avec lesquels ils ont été en contact au cours des différentes parties du cycle hydrologique (Benslimane 2016).

Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent, constitué majoritairement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , lorsqu'il est formé à partir des eaux de surface. Dans les installations industrielles, le  $\text{CaCO}_3$  est fréquemment associé à des produits de corrosion du fer issus de la circulation de l'eau dans des conduites en acier. Nous soulignons également la présence des co-précipitations avec de la silice et des matières en suspension (sables ou argiles) retrouvées dans les eaux naturelles utilisées pour le refroidissement des installations (Elkouadi 2016).

Les valeurs importantes de la dureté des eaux favorisent la formation de dépôt de tartre et engendrent un dysfonctionnement des installations industrielles. Elles entraînent une réduction progressive des secteurs de tuyauteries avec une augmentation des pertes de charge, voire leur obstruction. Le pouvoir isolant du tartre provoque aussi, des pertes de rendement ; il s'ensuit une augmentation d'énergie. Ce problème est aussi observé d'une manière spectaculaire dans plusieurs pays qui exploitent des eaux géothermales extraites des nappes profondes. Ces eaux sont utilisées surtout pour l'irrigation, la géothermie mais aussi pour la consommation humaine dans certaines régions. Pour ces raisons, le phénomène d'entartrage doit être étudié avec beaucoup de précaution afin de mettre au point un traitement adopté n'ayant aucun effet néfaste sur la qualité de l'eau (Aidoud 2017).

Pour lutter contre ce phénomène (traitement antitartre), plusieurs procédés sont envisagés. On distingue les procédés physiques et les procédés chimiques. Nous avons choisi d'aborder le traitement chimique en testant une substance minérale. Les inhibiteurs chimiques généralement utilisés sont à base de phosphonates et polycarboxylates. Etant donné que ces produits présentent certains inconvénients pour l'environnement, d'autres inhibiteurs respectueux de l'environnement ont été recherchés (les inhibiteurs verts) (Belarbi 2009).

Notre manuscrit est subdivisé en trois parties :

- Le chapitre I est une revue bibliographique qui rassemble l'essentiel du phénomène d'entartrage et de son inhibition : les causes, les conséquences et les traitements existants pour lutter contre ce fléau. Un volet sera consacré à une recherche poussée sur la plante que nous allons tester dans notre travail en tant que tartrifuge. Le Persil (*Petroselinum Crypsum*) sera étudié en long et en large : sa description botanique, sa composition, ses effets thérapeutiques, ses propriétés anti-oxydantes et les méthodes utilisées pour sa récolte et de son séchage.
- Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé lors de la réalisation des essais électrochimiques (Système à trois électrodes) ainsi que les méthodes traitées (la voltampérométrie linéaire (VL), la chronoampérométrie (CA) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). La composition de l'eau de robinet livrée au sein de l'agglomération de la wilaya de Bejaia sera donnée et le protocole expérimental pour la préparation de l'extrait de feuilles de Persil sera développé.
- Au cours du troisième chapitre, nous aborderons l'aspect cinétique de la formation du tartre en étudiant l'effet qu'exercent certains paramètres électrochimiques (la vitesse de balayage, la vitesse de rotation de l'électrode de travail ainsi que le potentiel de réduction à imposer) sur l'électrodéposition du carbonate de calcium. Ensuite, nous allons évaluer l'effet anti-dépôt de l'extrait de feuilles de Persil sur le processus de formation du tartre.

Ce travail sera clôturé par une conclusion générale à travers laquelle seront relatés l'essentiel des résultats obtenus.

*Chapitre I :*  
*Partie*  
*théorique*

# Chapitre I

## Partie théorique

### I.1. Introduction

L'eau est la plus importante pour l'existence de l'homme. Elle est indispensable pour la survie et le développement de la société moderne ; sans eau aucun organisme qu'il soit végétale ou animale ne peut vivre. Les eaux naturelles acquièrent leurs caractéristiques chimiques par dissolution et par des réactions chimiques avec des solides, des liquides et des gaz avec lesquels ils ont été en contact au cours des différentes parties du cycle hydrologique (Benslimane 2017). L'usage de l'eau implique l'utilisation de récipients, de canalisations et de mécanismes qui mettent en contact un matériau avec cette eau. Lorsqu'une paroi est en contact avec une eau naturelle douce ou salée, plusieurs phénomènes sont observés à l'interface (corrosion, dépôt de tartre, dépôt calco-magnésien) (Hanafi 2005). La corrosion et la formation de tartre sont considérées parmi les problèmes les plus importants affectant les performances et l'économie des systèmes d'eaux industriels, en particulier les usines de dessalement, les procédés de traitement de l'eau, les unités de production d'énergie et l'eau de refroidissement. Pour lutter contre ces phénomènes on ajoute des substances chimiques ou bien naturelles issues des plantes, avec des concentrations bien définies qu'on appelle inhibiteurs. Dans ce travail, nous avons choisi de tester l'extrait d'une plante aromatique, le persil du nom « *Petroselinum crispum* » et d'évaluer son efficacité vis-à-vis du phénomène d'entartrage par des méthodes électrochimiques.

### I.2. Entartrage :

Depuis l'aube de temps, le phénomène d'entartrage est connu ne serait-ce que la formation d'architecture tout à fait remarquable des stalactites et leur homologues les stalagmites. La formation de tartre se produit directement dans l'eau lorsque la solubilité thermodynamique de tout sel d'encrassement ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) est dépassée entraînant la précipitation d'un dépôt de tartre sur la surface du métal en contact avec l'eau. L'accumulation de cette couche de tartre conduit à une diminution significative du taux de transfert de chaleur des processus thermiques dans les usines de dessalement et également à une détectable augmentation de la perte de charge des conduites d'eau et des équipements (Al-Mutaz et coll. 2011).

Le tartre est un dépôt solide formé par précipitation des sels calcaires en solution dans l'eau. Ils sont constitués essentiellement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , de sulfate de calcium

CaSO<sub>4</sub> ou de silice SiO<sub>2</sub>. Il peut aussi contenir d'autres carbonates mixtes de calcium et de magnésium selon l'origine de l'eau et les traitements qu'elle a subi, la température de travail et la nature des supports avec leurs états de corrosion (Aidoud 2017, Benslimane 2017).

**1.3. Equilibre calco-carbonique (Elfil et coll 2001, Hanafi 2005) :**

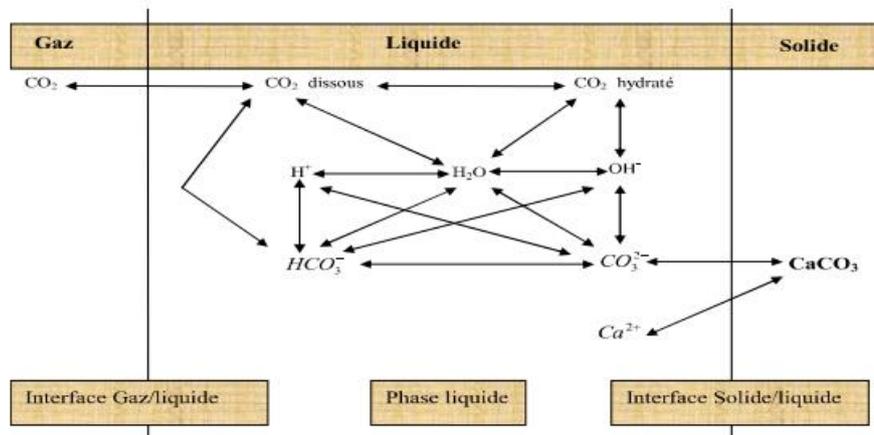
Tous les processus d'entartrage par CaCO<sub>3</sub>, quelles qu'en soient les causes immédiates, débouchent directement ou indirectement sur la réaction I.1. L'échange de CO<sub>2</sub> entre les phases liquide et gazeuse est le principal moteur de tout entartrage.



Si l'on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ces systèmes, il est donc essentiel de les considérer comme des systèmes polyphasiques faisant intervenir 3 phases simultanément en présence :

- Une phase gazeuse atmosphérique d'où est issu le CO<sub>2</sub> et où il est susceptible de retourner lorsque l'eau est manipulée au contact de l'atmosphère.
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques.
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque ces eaux conduisent à l'entartrage ou les roches naturelles en contact avec les eaux d'origine météorique durant la phase initiale d'évolution du système.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de deux interfaces où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système. L'Interaction entre les trois phases du système est représentée dans la figure I.1.



**Figure I.1 :** Interaction entre les trois phases du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>.

### **I.4. Causes de l'entartrage :**

En général, les constituants qui contribuent à la formation du tartre sont présent dans l'eau sous forme d'ions. Ces ions en solutions proviennent de la solubilisation partielle des roches rencontrées au cours de ruissellement ou de la percolation des eaux de la pluie sur et dans les roches. Certaines combinaisons de ces ions forment des composants qui ont une faible solubilité dans l'eau. Une fois la solubilité dépassée, le composé précipite sous forme solide.

La présence du  $\text{CO}_2$  permet la formation des ions ( $\text{HCO}_3^-$ ) et par suite, le maintien des sels carbonatés en solution. Tout phénomène physique ou chimique qui entraîne le dégagement du  $\text{CO}_2$  favorise donc l'entartrage par précipitation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et du carbonate de magnésium ( $\text{MgCO}_3$ ).

### **I.5. Conséquences de l'entartrage :**

Le phénomène d'entartrage se produit dans les circuits de distribution urbaine des eaux froides et d'une manière plus accentuée dans les circuits de transport de calcaire des installations industrielles (chauffage, refroidissement). Ce phénomène est également observé dans les conduites de distribution des eaux d'irrigation (tuyauteries, filtre, goutteurs), ce qui engendre de graves conséquences :

#### **I.5.1. Conséquences hydrauliques :**

L'accumulation d'une épaisseur de tartre dans les équipements conduit à une dégradation des états de surface et une diminution de section de passage. Ces tartres, quelques fois très adhérent, augmentent à débit constant les pertes de charge et la résistance hydraulique des réseaux qui conduit dans tous les cas à une augmentation de la dépense énergétique liée à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent la porosité de structures géologiques ou des membranes (Al-Mutaz et coll. 2011, Elkouadi 2016).

#### **I.5.2. Conséquences thermiques :**

Tout dépôt apparaissant au contact d'une paroi à travers laquelle se fait un échange thermique amène la résistance de transfert à croître très rapidement étant donné le faible coefficient de transfert thermique en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs.

#### **I.5.3. Conséquences bactériologiques :**

Il a été démontré que les réservoirs, les réseaux et les points de puisage (tel que les robinets), ainsi que les réseaux d'eau chaude sanitaire entartrés pourraient être favorables à « l'accueil »

et à la prolifération de bactéries Légionnelles. Ceci conduit à des opérations régulières de détartrage nécessaires avant toute désinfection (Elkouadi 2016).

### **I.5.4. Conséquences mécaniques :**

A chaque arrêt, redémarrage ou simple changement de régime important, le tartre a tendance à jouer par rapport au métal. Il en résulte une tendance à l'écaillage du dépôt de tartre. Si, en fonctionnement, une écaille se détache, le métal sous-jacent en surchauffe par rapport au tartre, se trouve brusquement refroidi au contact de l'eau. Il s'engendre un écrouissage local qui crée une zone de moindre résistance et peut servir d'amorce rupture (Aidoud 2017).

### **I.5.5. Conséquences économiques :**

En Algérie, le problème d'entartrage est encore aggravé par la qualité médiocre des eaux, dont les duretés permanente et temporaire sont très importantes. Le problème d'entartrage se pose pour les eaux souterraines et les eaux destinées à l'irrigation des terres agricoles. Lors de leur circulation, ces eaux donnent naissance au phénomène d'entartrage qui entraîne un problème économique important du fait de la faible conductivité thermique de la couche solide qui réduit selon le rendement des échangeurs de chaleur et peut même provoquer des défaillances graves d'installations industrielles (Semine 2018).

Le secteur pétrolier est également touché par le phénomène d'entartrage. Le carbonate de calcium et sulfates de strontium et baryum sont les tartres les plus rencontrés dans l'industrie pétrolière et gazière. Dans les opérations de dessalement par membrane, le blocage dû au tartre a pour conséquence le déclin perméable de flux, la réduction de l'efficacité du procédé et l'augmentation des coûts de fonctionnement

## **I.6. Carbonate de calcium :**

### **I.6.1. Cinétique de formation du précipité de $\text{CaCO}_3$ :**

La précipitation du carbonate de calcium est une précipitation massive spontanée, qui a lieu lorsqu'un coefficient de sursaturation ( $\delta$ ) est atteint par le système ( $\delta \geq 40$ ). Comme dans tout phénomène de cristallisation à partir d'une solution sursaturée, le carbonate de calcium se forme en deux étapes successives : la germination et la croissance. Ledion 2002, a établi un processus d'entartrage en trois étapes : la germination, la déshydratation et la croissance. Le processus commence par l'agglomération d'ions hydratés  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces paires d'ions vont se grouper pour donner un germe possédant une charge électrique. Cette caractéristique lui permet de grossir tout en ayant tendance à se déshydrater de plus en plus en donnant un cristal qui aura sa propre croissance. Les travaux concernant l'étape de croissance cristalline

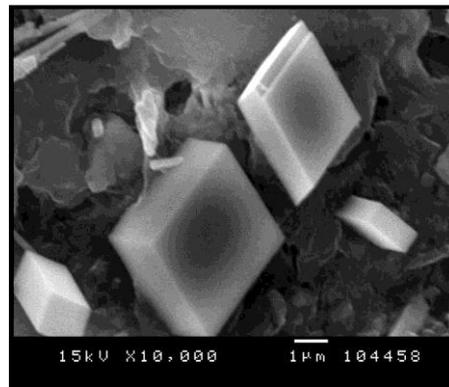
du  $\text{CaCO}_3$  sont relativement nombreux, alors que ceux concernant l'étape de germination sont beaucoup plus rares. Ceci est dû, d'une part au fait que les méthodes d'étude utilisées pour ces systèmes ne permettent pas, de séparer les deux étapes des échanges de matière à l'interface solide-liquide. D'autre part, la modélisation mathématique de la germination a été beaucoup moins étudiée que la phase de croissance cristalline (Semine 2018).

### I.6.2. Variétés cristallographique de $\text{CaCO}_3$ :

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallographiques :

#### I.6.2.1. Calcite :

C'est la variété la plus stable thermodynamiquement à température ambiante et la plus fréquemment observée dans la nature. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à face centrées (Hadfi 2002) (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Photographie de la calcite.

#### I.6.2.2. Aragonite :

Constitué de  $\text{CaCO}_3$  anhydre, à des températures supérieures à  $40^\circ\text{C}$ , l'aragonite se transforme en calcite. Elle cristallise dans le système orthorhombique et se présente en générale sous forme d'aiguilles (Figure I.3). L'aragonite précipite à chaud et apparaît pour des coefficients de sursaturation élevés et à l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de  $\text{CO}_2$ , la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  (Hanafi 2005).



Figure I.3 : Photographie de l'aragonite.

### I.6.2.3. Vatérite :

Elle cristallise dans le système hexagonal, du fait de sa grande instabilité au contact avec l'eau à température ambiante. Ses caractéristiques physiques et son produit de solubilité sont mal connues. Le plus couramment observé est dit lentille (Hadfi 2002). La vatérite se transforme en aragonite secondaire. Sa transformation débute par les extrémités de lentille puis elle éclate pour donner une forme de chou-fleur. On rencontre aussi des groupements rose de sable (Hanafi 2005). Les photographies de la vatérite sont représentées dans la figure I.4

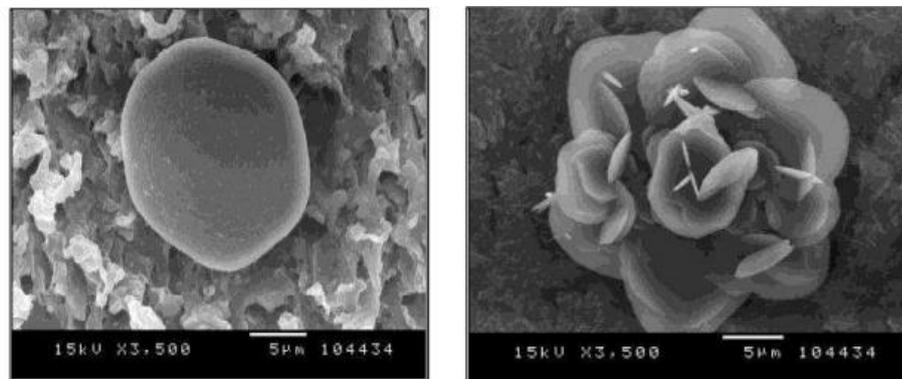


Figure I.4 : Photographies de la Vatérite : en lentille et en rose de sable.

## I.7. Paramètres influençant sur l'entartrage :

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels citons : le pH, la température, ainsi que la composition chimique de l'eau (concentration en  $\text{CaCO}_3$ , en oxygène dissous et en certains éléments). Aussi la nature de la paroi de canalisation peut inhiber ou retarder la précipitation du carbonate du calcium.

### I.7.1. Influence de la dureté de l'eau :

La vitesse de croissance de dépôt de carbonate de calcium est une fonction de la sursaturation en calcium et en carbonate par conséquent de la concentration en ions calcium et hydrogénocarbonates de l'eau. Le pourcentage de la surface recouverte par le tartre est très

important et le temps d'entartrage est instantané pour une eau très calcifiante. Dans le cas contraire, la déposition est beaucoup plus lente et la surface recouverte est moins importante. La morphologie du tartre déposé dépend aussi de la teneur en ions carbonates et calcium. Pour des teneurs élevées de ces ions la forme calcite est favorisée, par contre la vaterite est prépondérante lorsque ces teneurs sont faibles (Hadfi 2002).

### **I.7.2. Température de l'eau :**

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre. Il n'y a pas ou très peu d'entartrage sur les canalisations d'eau froide. En revanche, les circuits d'eaux chaudes sanitaires représentent un terrain favorable à l'entartrage (Elkouadi 2016).

### **I.7.3. Influence du pH :**

Le pH d'une eau dépend de sa composition chimique, il est lié à la présence d'ions  $H^+$ . Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH de la solution. Comme première explication de ce phénomène nous pouvons considérer que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions  $HCO_3^-$  devient plus importante, et par conséquent la concentration en  $CO_3^{2-}$  croît avec le pH. L'analyse morphologique montre que le  $CaCO_3$  précipite sous la variété de vaterite à plus de 90 % pour la solution de  $pH_{sol} = 6,04$ . Plus le  $pH_{sol}$  augmente, plus la fraction de la calcite devient importante et elle devient majoritaire au  $pH_{sol} = 7,27$ .

### **I.7.4. Influence de la nature de la paroi de canalisation :**

Dans le cas des eaux moyennement ou peu entartrantes, le cuivre peut empêcher l'apparition des premières traces de tartre et bloquer ainsi le développement naturel du processus d'entartrage. Le cuivre a donc un avantage décisif sur les autres matériaux avec lesquels il y a toujours l'amorçage de l'entartrage. Dans le cas des eaux très entartrantes, il y a aussi un avantage au cuivre mais d'un autre ordre. Le tartre déposé sur un tube de cuivre contient lui-même des traces de cuivre qui joue le rôle bactéricide vis-à-vis des eaux transportées par la canalisation (Bakhti 2007).

### **I.8. Remèdes de l'entartrage :**

La formation de dépôt de tartre qui se fixe sur les surfaces en contact avec une eau naturelle, constitue un problème industriel et domestique de grande importance comme on a pu

constater précédemment, principalement quand les produits de recouvrement deviennent adhérents. Le principal constituant des tartres est le carbonate de calcium. C'est en effet son produit de solubilité qui est le premier atteint dans les conditions les plus courantes de formation de dépôts. La genèse du carbonate de calcium en milieu naturel a fait l'objet de très nombreuses études depuis Langelier . Si un traitement antitartre est nécessaire, alors se pose la question sur le type de procédé à adopter. Les procédés de traitement contre l'entartrage peuvent être choisis selon la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée (Benslimane 2017).

### **I.8.1. Traitement chimique :**

Les traitements chimiques sont très couramment employés. Ils agissent soit sur la germination, soit sur la croissance des germes de  $\text{CaCO}_3$ . Pour éviter la germination, il faut éviter que le produit  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  dépasse le produit de solubilité  $K_s$ .

#### **I.8.1.1. Vaccination acide (Benslimane 2017, Hadfi 2002):**

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation  $\beta$  vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et du TAC (Titre Alcalimétrique Complet. Elle consiste simplement à transformer les anions hydrogencarbonates en dioxyde de carbone. On ajoute à l'eau que l'on veut traiter un acide fort généralement l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

#### **I.8.1.2. Décarbonatation à la chaux :**

Son but est l'élimination du carbonate de calcium présent dans l'eau, avant que cette dernière ne soit introduite dans les circuits à protéger. Pour des raisons économiques et de commodité la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions  $\text{OH}^-$ .

#### **I.8.1.3. Traitement par complexation (séquestration) :**

Les ions ayant des propriétés complexantes (par exemple l'EDTA : Acide éthylène diamine tétracétique) , conduisent en présence du calcium à des complexes très stables.



Ces complexes jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Ce type de traitement ne peut que rarement être mis en œuvre pour des raisons économiques et des problèmes liés à la toxicité de ces complexant pour l'environnement (Benslimane 2017).

### **I.8.2. Traitements physiques (Antoine et coll. 2014) :**

Les traitements physiques sont différents par rapport aux traitements chimiques du fait qu'ils n'ont pas un effet due la composition chimique des eaux à traité. Il n'existe pas mal de procédé qui consiste à soumettre ces eaux à différentes actions. On cite quelques-uns :

- À l'action de champ magnétique.
- A l'action des charges électrostatique.
- Rayonnement ionisant.

### **I.9. Inhibiteurs d'entartrage :**

#### **I.9.1. Définition des inhibiteurs d'entartrage :**

Un inhibiteur de tartre est un produit chimique qui peut retarder ou réduire la formation des cristaux de carbonate de calcium, et sont largement utilisés dans de nombreux domaines. L'addition des inhibiteurs chimiques dans les eaux entartrantes est la méthode la plus efficace pour le contrôle de la cristallisation

Les inhibiteurs des dépôts minéraux ou appelé aussi anti tartre sont principalement des molécules hydrosolubles, repartis en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. Ils agissent à des faibles concentrations en s'adsorbant sur la surface métallique ou les germes des sels insolubles dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques (Meddahi 2014).

#### **I.9.2. Différentes familles d'inhibiteurs :**

Le nombre de tartrifuge sur le marché est sans cesse en croissance. On peut les regrouper en familles possédant un groupement ou une structure moléculaire commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Les plus utilisés sont les phosphates inorganiques, les polyphosphonates et les polycarboxylates (Hadfi 2002).

##### **I.9.2.1. Phosphates inorganiques :**

Ce sont des composés qui ont une structure caractéristique par une ou plusieurs liaisons (-P-OP-). Ils sont les premiers inhibiteurs de l'entartrage qui ont été employés à l'échelle industrielle. Ils ont permis de mettre en évidence l'effet de seuil : il a été constaté que de très faibles quantités de phosphates de sodium (1 à 10 ppm) suffisaient à inhiber la précipitation de solutions saturées en  $\text{CaCO}_3$  (Hadfi 2002)

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre. Par mise en commun d'un ou plusieurs

atomes d'oxygènes, les tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produits intéressants par leur pouvoir tartrifuge [Dekkouche et coll. 2014).

### **I.9.2.2. Polyphosphonates (Meddahi 2014) :**

Les polyphosphonates, dans leurs variétés diverses, sont aussi largement utilisés pour l'inhibition du tartre. Ils sont caractérisés par un ou plusieurs acides phosphoriques. Se sont des composés qui contiennent des liaisons  $-\text{P}-\text{C}-\text{P}$  ou  $-\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{CP}$  plus stable que les liaisons  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  des phosphates condensés. Plus les chaînes sont courtes plus leur adsorption est grande et par conséquent meilleur est l'inhibition de tartre. Cependant, certains phosphonates présentent un inconvénient car ils se décomposent en orthophosphates en présence des biacides oxydants à base de chlore. Ils sont considérés comme des anti-dépôt de  $\text{CaCO}_3$ .

### **I.9.2.3. Polycarboxylates :**

Ces composés sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de nombreux groupements carboxylates. Ils sont obtenus principalement par :

- polymérisation de l'acide acrylique conduisant au homopolymère.
- copolymérisation d'acide acrylique et de l'acide maléique.

Une étude faisant appel à la modélisation moléculaire a montré que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  par leur regroupement fonctionnel chargé négativement. L'additif adsorbé bloque ainsi la croissance des cristaux (Aidoud 2017).

### **I.9.3. Inhibiteurs verts :**

L'emploi des inhibiteurs à base de phosphore n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie (circulaire REACH), la mise au point d'inhibiteurs d'entartrage éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes d'un antitartre et une compatibilité environnementale. Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour (Hadfi2002).

La plante testée dans notre travail en tant que substance inhibitrice du phénomène d'entartrage est le persil. Cette plante est très abondante, ne coûte pas cher et est biodégradable.

### **I.10. Persil :**

#### **I.10.1.Historique :**

Le persil (*Petroselinum crispum*), originaire de la région méditerranéenne, est maintenant cultivé dans le monde entier et ceci plus de 2000 ans. Cette plante était d'abord utilisée en médecine plutôt qu'en alimentation. Le nom générique *Petroselinum* vient des mots grecs, « *petra* » qui signifie pierre ou roche et « *selin* » signifie céleri. Les anciens Grecs considéraient le persil comme sacré ; ils l'utilisaient non seulement pour orner les vainqueurs de compétitions athlétiques, mais aussi pour décorer les tombeaux des morts. La pratique de l'utilisation du persil comme garniture a fait une longue histoire qui peut être remontée à la civilisation des anciens Romains. La période où le persil a commencé à être consommé comme assaisonnement n'est pas connue, mais il semble que ce soit au Moyen Âge en Europe. Certains historiens attribuent à Charlemagne sa vulgarisation depuis qu'il l'a fait pousser sur ses terres. Aujourd'hui, le persil végétal est largement utilisé comme épice et cultivé partout dans le monde (Sarwae et coll. 2016).

#### **I.10.2.Appartenance :**

Le persil appartient à la famille des apiacées. Cette famille compte plus de 3 500 espèces réparties en 420 genres. Sont des espèces cosmopolites, mais particulièrement représentées dans les régions tempérées de l'hémisphère nord et des montagnes tropicales. C'est une famille très homogène, une des plus faciles de la flore à reconnaître grâce à ses inflorescences en ombelles, qui renferment des huiles essentielles en quantités variables qui sont localisées dans des canaux sécréteurs (Soualah 2018).

Le persil est une plante aromatique qui est bisannuelle, fragile à racine pivotante et contient des tiges cylindriques. Elle est employée dans l'alimentation, la pharmacie, la parfumerie et la cosmétique industriels. Répandu sur tous les continents, le persil peut être l'une des plus anciennes herbes utilisées comme condiment dans les aliments, il s'utilise cru, cuit ou encore frit grâce à sa résistance aux fritures et aux longues ébullitions.

#### **I.10.3. Description botanique de persil :**

*Petroselinum crispum* est une plante herbacée annuelle de couleur vert vif des régions subtropicales et tropicales. Dans les climats tempérés, il pousse comme une bisannuelle, où la première année, il forme une rosette de feuilles tripennées avec de nombreuses folioles et une

racine pivotante utilisée comme réserve alimentaire pendant l'hiver. Au cours de la deuxième année, il pousse comme une plante à fleurs avec des feuilles plus clairsemées et des ombelles de diamètre à sommet plat avec de nombreuses fleurs jaunes à vert jaunâtre. C'est une plante herbacée dressée, copieusement ramifiée, pouvant atteindre 30 à 100 cm de haut, aromatique dans toutes ses parties et lisse. La tige est cylindrique, cannelée et creuse. Les feuilles sont disposées alternativement, vert foncé, brillantes, plates ou enroulées et avec une gaine à la base. Le pétiole est le plus long dans les feuilles inférieures. Les pennes sont à long pétiole qui sont divisées en segments aigus. Les feuilles les plus hautes sont progressivement moins divisées tandis que la feuille la plus haute est constituée de quelques segments aigus seulement. Le système racinaire est élané, fibreux avec une racine pivotante mesurant jusqu'à 1 m de long, parfois épaissie et avec une rosette radicale de feuilles lorsqu'elle est jeune et les graines sont ovoïdes, de 2 à 3 mm de long. La plante meurt normalement après la maturation des graines [Agyare et coll. ).

Voici quelques appellations du persil :

- Noms vernaculaires : maadnous, imzi.
- Nom scientifique : *Petroselinum crispum*
- Noms communs : persil, persil cultivé, persil odorant, persin, Petersilie, parsley, persel, prezzemolo, petrosello.

Cette espèce est divisée en trois variétés principales :

- *Petroselinum crispum* var. *crispum* : le persil frisé
- *Petroselinum crispum* var. *neapolitanum* : le persil plat ou persil de Naples
- *Petroselinum crispum* var. *tuberosum* : le persil tubéreux.



Persil plat



Persil tubéreux

**Figure I.5 :** Image illustrant le persil.

#### **I.10.4. Composition chimique du persil :**

La composition chimique du persil varie avec sa nature et les différentes saisons. Le persil est connu comme étant une bonne source de vitamine C et de minéraux (Tableaux I.2 et I.3). Le

persil frais (100 g) a 36 kcal, 133 mg de vitamine C, 554 mg de potassium, 138 mg de calcium, en plus d'une petite quantité de vitamine E et autres vitamines, minéraux, protéines et fibres, ces résultats sont récapitulé dans les tableaux I.2 et I.3. Les feuilles de persil contiennent de l'aldéhyde, alcool monoterpénique, hydrocarbure sesquiterpénique, alcool et les composés cétoniques. Les racines quant à elles possèdent de la furanocoumarine et les graines du sesquiterpène tandis que la tige contient du phénylpropanoïde (Sarwae et coll. 2016).

*Petroselinum crispum* a une odeur aromatique explicite en raison de l'existence d'huile essentielle ou d'huile volatile, qui est en grande partie confiné dans les graines, feuilles et racine et tige.

(Lamarti et coll. 1993) ont analysé par chromatographie en phase gazeuse après extraction au pentane trois variétés de persil pour déterminer leur composition chimique, Les résultats sont récapitulés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1 :** Analyse chromatographique du persil.

constituants	temps de rétention (mn)	%		
		Persil frisé	Persil géant d'Italie	Persil commun
		Caillard	Clause	Vita
$\alpha$ -pinène	9,6	30,4	25,4	13,1
camphène	10,2	0,2	0,1	0,1
sabinène	11,3	0,9	1,2	0,5
$\beta$ -pinène	11,6	17,7	16,6	7,9
$\beta$ -myrcène	12,3	0,3	0,1	0,1
$\alpha$ -phellandrène	13,0	tr	0,1	0,1
limonène	14,3	5,1	4,5	2,2
$\gamma$ -terpinène	15,7	tr	0,3	0,2
sesquiterpènes	—	0,4	0,2	0,3
myristicine	35,2	41,6	9,5	24,8
élémicine	36,1	1,6	2,3	1,8
allyltétraméthoxybenzène	37,7	0,1	—	24,9
dillapiole	38,7	0,6	—	0,4
apiole	40,4	—	39,4	23,2
<b>TOTAL</b>		98,9	99,7	99,6

**Tableau I.2 :** Composition en minéraux de persil (Laama 2015)

Les minéraux (mg)	Valeur pour 100gr
Calcium (Ca)	138
Fer (Fe)	6.20
Magnésium (Mg)	50
Phosphore (P)	58
Potassium (K)	554
Sodium (Na)	56
Zinc (Zn)	1.07

**Tableau I.3 :** Composition en vitamines de persil.

Les vitamines	Valeur pour 100gr
Vitamine C	133 mg
Thiamine	0.086 mg
Niacine	1.313 mg
Vitamine A	421 µg
Vitamine E	0.75µg
Vitamine K	1640µg
Vitamine B6	0.090 mg

#### **I.10.5. Effets thérapeutiques de persil :**

Le persil a été découvert il y a 5000 ans sur le bassin méditerranéen. Il a été longtemps considéré comme une plante de mauvais augure. Au moyen âge, le persil a été reconnu comme étant une plante médicinale aux multiples vertus stimulantes, diurétiques et toniques. Sa culture s'est répandue dans l'ouest de l'Europe, puis autres zones tempérées du monde. C'est à partir du XVe siècle que les Français ont commencé à apprécier les propriétés culinaires du persil. Le persil est alors connu pour soigner les nausées, les douleurs d'estomac ou encore l'hypertension artérielle. Plus tard, il est utilisé pour apaiser les rhumatismes, les douleurs menstruelles et les troubles digestifs (Stitou 2017).

### **I.10.6. Bienfaits du persil :**

#### **I.10.6.1. Activité anti oxydante :**

L'ajout de feuilles de *Petroselinum crispum* à l'alimentation de 14 personnes pendant une semaine ont causé une augmentation significative des enzymes antioxydants par rapport à leurs niveaux dans le régime basique reçu. Il a été démontré que l'apigénine est le principal composé responsable de cette activité. Cependant, les propriétés antioxydantes de la plante sont en raison de la présence de composants phénoliques ou flavonoïdes. Différents extraits de feuilles de *Petroselinum crispum* et les tiges ont présenté des propriétés antioxydantes dans divers in vitro modèles. L'huile essentielle de graines a montré in vitro une activité antioxydante. Apiol et myristicine étaient les deux composants responsables de cette activité (Sarwae et coll. 2016).

#### **I.10.6.2. Activité anti diabétique :**

Divers extraits de feuilles de *Petroselinum crispum* améliore la fonction antioxydante du foie et du sang dans des conditions normales. Une décoction de la partie aérienne de persil est utilisée dans le traitement de diabète à raison de prendre deux verres par jour, le matin après le petit déjeuner et le soir. Une préparation à base des feuilles de persil et celles de *thymeleae hirsuta* en décoction est utilisée contre le diabète à raison de prendre un verre par jour le soir. Une recette à base des graines de persil, celles de Fenouil et celle de lin cultivé en poudre et en même quantité est indiquée contre le diabète à condition de prendre une cuillère à café de mélange dans un verre de thé sans sucre. Le traitement est préconisé avant le petit déjeuner (Benkhniq et coll. 2014).

#### **I.10.6.3. Activité plaquettaire :**

Des études sur l'espèce médicinale *P. crispum* (Pc) ont montré que son extrait aqueux de parties aériennes était capable d'inhiber l'activité plaquettaire induite par l'ADP. Dans ces études, l'extrait brut à 10 mg/mL a inhibé l'agrégation des plaquettes de 78 %. CHAVES et coll. ont observé que l'extrait de feuilles de persil ont significativement inhibé l'agrégation plaquettaire induite par l'ADP dans un plasma humain riche en plaquettes.

### **I.10.7. Récolte et conservation du persil :**

#### **I.10.7.1. Cueillette :**

Les propriétés des plantes dépendent essentiellement de la région de production, période et techniques de cueillette. La cueillette est liée avec la variation climatique et saisonnière. Pour

déterminer les propriétés d'une plante, il est nécessaire de prendre en considération la partie utilisée, morphologie, couleur, nature, saveur (Zeblah et coll. 2018).

C'est généralement fraîches que les plantes aromatiques sont les plus intéressantes à utiliser. Il est donc préférable de les cueillir au fur et à mesure des besoins, d'autant plus que certaines d'entre elles possèdent un feuillage persistant et la récolte se fait tout au long de l'année. Les plantes dont on récolte les feuilles doivent être cueillies juste avant la floraison. La récolte des racines se pratique généralement en automne en veillant à en laisser suffisamment pour assurer la pérennité de la plante.

### **I.10.7.2. Séchage :**

Le séchage est une opération caractérisée par les transferts couplés de chaleur, de masse et de quantité de mouvement. Il s'agit d'une séparation thermique, où il faut fournir l'énergie de vaporisation de l'eau pour qu'elle quitte le produit. Habituellement, pour conserver les plantes aromatiques et médicinales, le séchage traditionnel est la méthode la plus commune et fondamentale. Il permet la conservation des qualités médicinales de manière simple et naturelle. Mais ce type de séchage présente des inconvénients comme la contamination de la matière végétale par des moisissures et un temps de séchage relativement long (Ouafi et coll. 2015).

Il existe plusieurs méthodes de séchage ou de conservation des végétaux. Certains végétaux se prêtent à un ou plusieurs modes de séchage qu'il convient d'expérimenter selon les moyens et les variétés disponibles :

- **Séchage au soleil :** Le séchage au soleil est la méthode la plus simple et économique, utilisée surtout pour les racines, tiges, graines et fruits. Le séchage à l'ombre est indiqué pour les feuilles et fleurs, car les feuilles vertes séchées au soleil jaunissent, les pétales de fleurs perdent leurs couleurs vives, ce qui peut altérer les propriétés médicinales de ces produits. Les plantes aromatiques ne doivent pas rester trop longtemps au soleil pour ne pas perdre leur parfum. Le maximum de température admise pour une bonne dessiccation des plantes aromatiques ou des plantes contenant des huiles essentielles est de 30°C ; pour les autres cas, la température de dessiccation peut varier de 15 à 70°C (Adouane 2016).
- **Séchage à l'ombre et sous abri :** La méthode consiste à étaler les plantes sur des claies ou de les suspendre en bouquets dans des hangars ou des séchoirs bien ventilés.

- **Séchage aux micro-ondes** : Le moyen le plus rapide de faire sécher les végétaux est le four à micro-ondes. Toutefois, il est bon de faire des essais préalables pour déterminer exactement le temps de séchage.
- **Séchage au four** : Le séchage des végétaux à four chaud fait quasiment appel à la même technique que le séchage aux micro-ondes.

### I.10.7.3. Stockage :

Le stockage des plantes doit être réalisé dans un local aéré, sec, obscur à une température optimale entre 15 et 18 °C. Il est souvent nécessaire de désinfecter l'endroit. Les plantes doivent être renouvelées régulièrement sachant que d'une façon, les durées limites de bonne conservation sont les suivantes : Un à deux ans pour les fleurs, feuilles, sommités, parties fragiles de la plante. Environ 4 ans pour les racines, écorces, parties moins fragiles de la plante.

Au cours d'un stockage prolongé, les méthodes et les conditions de conservation doivent permettre d'éviter toute modification de la nature des plantes, afin de préserver l'intégrité de leurs propriétés actives. La qualité des plantes aromatiques ou médicinales en dépend. C'est une étape importante dans la garantie des propriétés des plantes médicinales. Toutes les drogues doivent être conservées au sec dans l'obscurité, dans des récipients bien fermés, passagèrement dans des boîtes en carton ou des sachets en papier. Éviter les emballages et les sachets en matière plastique à cause du risque de fermentation. La conservation en milieu étanche peut être utile pour les plantes qui s'oxydent rapidement ou qui contiennent des produits volatils (Zeblah et coll. 2018).

### I.10.8. Mode d'utilisation :

- ✓ **Infusion** : Elle est utilisée surtout pour les parties de la plante les plus fragiles par exemple : les pétales, les feuilles très fines. Pour préparer l'infusion on verse de l'eau chaude ou bouillante sur les plantes sèches. Le temps d'infusion change selon le type de la plante (le temps est variable de quelques minutes à 1 ou 2 heures) (Stitou 2017).
- ✓ **Décoction** : Cette méthode est utilisée pour tirer les bienfaits des parties ligneuses de la plante comme les tiges, les racines et l'écorce qui libèrent difficilement leurs principes actifs lors d'une infusion. Pour préparer une décoction on plonge, à froid, les parties des plantes sèches dans de l'eau et de porter l'ensemble à ébullition entre 10 minutes à 1 heure en fonction des plantes utilisées, laisser refroidir et filtrer (Stitou 2017, Adouane 2016).

- ✓ **Macération** : Ces préparations s'obtiennent en mettant à tremper une certaine quantité d'herbes sèches ou fraîches dans un liquide : eau, vin, alcool, afin de dissoudre les composés actifs des plantes à gommés et à mucilages, en laissant en contact pendant un temps plus ou moins long il peut aller jusqu'à trois semaines. Passé ce délai, chauffer doucement, filtrer et boire sans sucrer. Cette méthode est particulièrement indiquée pour les plantes riches en huiles essentielles pour profiter pleinement des vitamines et minéraux qu'elles contiennent (Adouane 2016, Stitou 2017).
- ✓ **Cataplasme** : Les plantes sont hachées grossièrement, puis mises à chauffer dans une casserole recouvertes d'un peu d'eau. Laissez frémir deux à trois minutes. Presser les herbes, puis les placer sur l'endroit à soigner. Couvrir d'une bande ou d'un morceau de gaz (Adouane 2016).

### I.11. Conclusion

La recherche bibliographique effectuée dans ce chapitre nous a permis dans un premier temps de bien cerner le phénomène d'entartrage ainsi que les causes et les conséquences qui en découlent. Ensuite nous avons abordé la plante testée dans ce travail en citant son historique, sa description botanique, sa composition chimique ainsi que ces bienfaits et enfin la récolte et l'utilisation.

***Chapitre II :***  
***Mise en œuvre***  
***Expérimentale***

## Chapitre II

### Mise en œuvre expérimentale

#### II.1. Introduction

Ce chapitre va être consacré à la présentation des techniques électrochimiques utilisées dans ce travail afin d'étudier la formation de dépôt de calcaire et son inhibition à partir de l'eau de robinet de la Wilaya de Bejaia. Une partie sera dédiée à la composition chimique de cette eau. Aussi, le protocole expérimental relatif à la préparation de l'extrait de feuille de persil sera détaillé.

#### II.2. Cellule électrochimique :

Une réaction électrochimique s'effectue dans une cellule électrochimique contenant une solution appelée électrolyte dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution (Mazari 2016). La cellule utilisée dans notre travail est représentée sur la figure II.1.

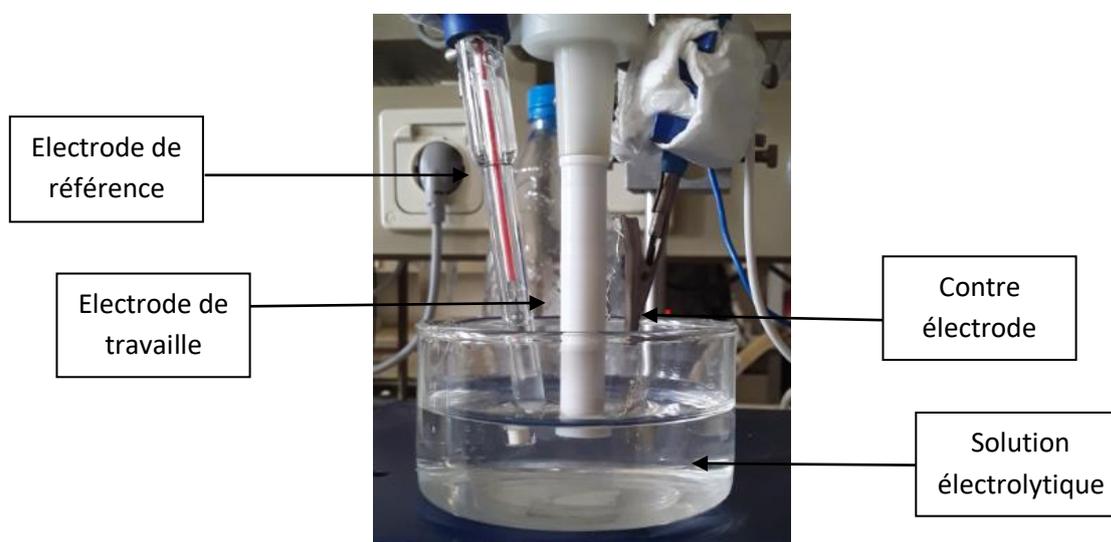


Figure II.1 : Cellule électrochimique.

##### II.2.1.Électrode de travail :

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice. C'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'électrolyte suite à la variation de

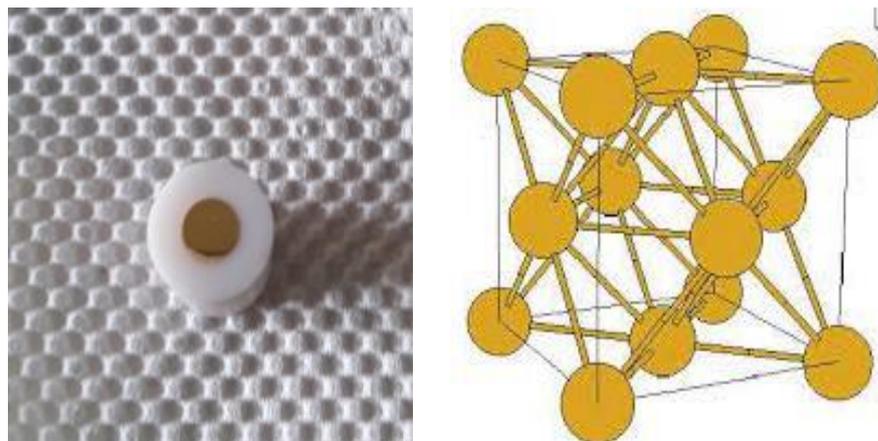
potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents (Attar 2014). Dans notre cas, on a utilisé une électrode d'or.

Les électrodes d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique tant pour leur performance électrochimique en analyse organique et inorganique. Plusieurs chercheurs ont montré que l'électrode d'or peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre (Attar 2014), grâce à ses propriétés citées dans le tableau II.2 (Chapus 2018).

- Structure cristalline : Les atomes d'or, s'empilent dans une structure cristalline cubique faces centrées (cfc) responsable de leur ductilité et malléabilité. Le réseau cfc est construit par un empilement de plan compacts.
- Résistance à la corrosion : l'or est classifié parmi les métaux nobles car il est moins sensible à la corrosion que d'autres mais peut être oxydés sous certaines conditions.
- Propriétés physiques : Elles sont regroupées dans le tableau suivant (Chapus2018).

**Tableau II.1** : Propriétés physiques de l'or.

Conductivité thermique	317w/m.k
Conductivité électrique	$45.10^6$ s/m
Point de fusion	1063 °C
Point d'ébullition	2856 °C
Module de Young	79 GPa
Masse volumique	19.3 g/cm <sup>3</sup>
Résistivité	22



**Figure II.2 :** Photo de l'électrode d'or et représentation de sa structure cristallographique.

### **II.2.2. Electrode de référence :**

L'électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. Ainsi le potentiel présent dans le milieu électrolyte est déduit par rapport à cette référence et un rétrocontrôle assuré par le potentiostat permet de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse (Mazerie 2016). Dans ce travail, on a utilisé une électrode ECS qui est une électrode au calomel saturé plongé dans une solution de KCl.

### **II.2.3. Electrode auxiliaire :**

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode est en platine, placée en face de l'électrode de travail pour assurer le passage du courant.

### **II.2.4. Électrolyte :**

Pour la réalisation de nos expériences, nous avons utilisé l'eau de robinet de la Wilaya de Bejaia comme électrolyte pour les essais électrochimiques. Cette eau est de composition illustrée sur le tableau :

**Tableau II.2 :** Propriétés physico-chimiques de l'eau de Bejaia.

Paramètres	unités	valeurs
La température	° C	18.9
La conductivité	µs/cm	643
pH	/	7.79
TDS	mg/l	321
salinité	%	0.3
Turbidité	NTU	10
TA	mg/l	0
TAC	mg/l	232
TH	mg/l	415
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	84.8
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	49
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	283.05
Cl <sup>-</sup>	mg/l	45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	110
N <sup>+</sup>	mg/l	64
K <sup>+</sup>	mg/l	1.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0.022
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0.001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1.267
Fe <sup>2+</sup>	mg/l	0.00

### II.3.Préparation des électrodes :

Les oxydes métalliques exposés à l'air ambiant sont susceptibles de capter des contaminants tels que l'eau et les molécules carbonées présents. Ceci implique la nécessité de nettoyer les électrodes avant l'étape de fonctionnalisation. Dans la littérature, les procédures de nettoyage sont nombreuses, on cite le procédé qu'on a suivi dans toutes nos expériences :

- ✓ Electrode de travail en or : avant de lancer une manipulation, l'électrode d'or subie différents types de polissage. On commence d'abord par un polissage mécanique qui se fait par un papier abrasif en SiC de grosseur 2400 en utilisant une polisseuse de marque Metaserv 2000. Ensuite un polissage chimique où l'électrode est placée dans

de l'acétone et mise en ultrason pendant 5 minute pour éliminer toutes impuretés ensuite dans l'eau distillé pendant 10min. Afin de réduire la couche d'oxyde qui se forme à l'air libre sur la surface de l'or, un polissage électrochimique est nécessaire pour rendre sa surface plus lisse et plus brillante. Pour cela l'électrode est polarisée à - 2.5 V/ECS pendant 10 min. Tous ces traitements se font en dernier lieu juste avant le lancement de la polarisation.

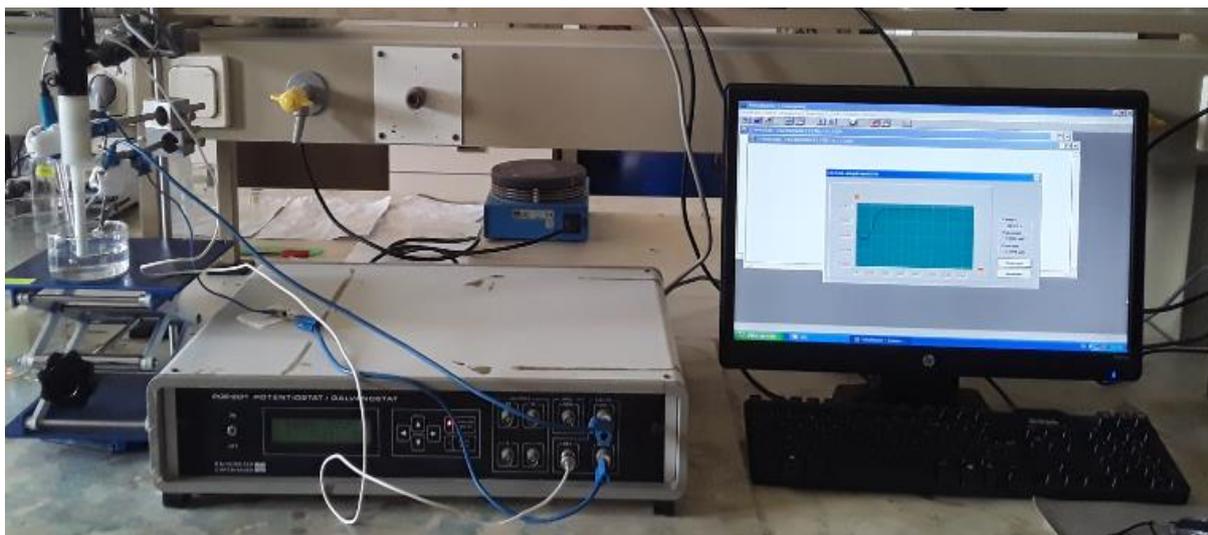


**Figure II.3 :** Photos de polissage à l'ultrason et polissage mécanique.

- ✓ Electrode auxiliaire : avant de lancer l'expérience, on la rince abondamment avec de l'eau distillé et on la place sur le montage. Une fois la manipulation terminée, on nettoie l'électrode en la mettant dans un bécher content une solution d'acide acétique 0.05M pendant 5 min puis dans un autre bécher d'eau distillée pendant 10 min. On termine par l'enrober dans un papier absorbant et la ranger.
- ✓ Electrode de référence : pour cette électrode il suffit juste de rincer bien avec l'eau distillé avant chaque essai. Il faut cependant être sûr qu'elle est saturée en KCl et vérifier qu'elle donne des valeurs de potentiel stables.

### II.4. Montage Potentiostatique :

Les mesures électrochimiques réalisées au moyen de l'électrode à disque tournant en or ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGP piloté par le logiciel Voltmaster. Ceci nous permet d'enregistrer les courbes de polarisations  $i=f(E)$  et les courbes Chronoampérométriques  $i=f(t)$ , à l'aide d'un dispositif expérimental représenté ci-après.



**Figure II.4 :** Potentiostat / galvanostat PGP 201 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel voltamaster.

### II.5. Préparation de l'extrait de feuilles de persil :

Le protocole que nous avons adopté consiste à sécher à l'obscurité une quantité importante des feuilles de persil pendant un mois et ceci pour éviter l'oxydation des feuilles. Ensuite, broyer les feuilles séchées avec un robot électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



**Figure II.5 :** Photos de feuilles de persil séché et de la poudre broyée obtenue.

#### II.4.1. Préparation de la solution mère:

A l'aide d'une balance analytique, on pèse 20 g de poudre obtenue et on l'introduit dans une fiole de 1 L. Par la suite ; on ajoute de l'eau distillée et on complète la fiole jusqu'au trait de jauge. L'ensemble est soumis à une agitation magnétique pendant 4 heures. Après cela, on laisse le mélange au repos pendant 48 heures, dans le but de cueillir le maximum d'extrait de

feuilles de persil. En dernière étape, nous avons muni le mélange à une filtration sous vide et nous avons récupéré la solution.



**Figure II.5** agitation magnétique de la solution

### II.4.2. Préparation de solution fille :

A partir de la solution mère, on a préparé une solution fille de 250 ml de concentration  $2,5 \text{ g.l}^{-1}$  Afin de déduire le volume qu'il faut prélever on procède de cette manière :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \longrightarrow \quad V_1 = C_2 V_2 / C_1$$

$$V_1 = 250 * 2,5 / 20 = 31,25 \text{ ml}$$

Avec :

$C_1$ : Concentration de la solution mère qui est  $20 \text{ g.l}^{-1}$

$V_1$ : Volume à prélever de la solution mère en ml,

$C_2$  : Concentration de la solution fille qu'on veut préparer en  $\text{g.l}^{-1}$ ,

$V_2$  : Volume pour préparer la solution fille de 250 ml

Donc on prélève de la solution mère un volume de 31,25 ml, on l'introduit dans une fiole de 250ml et on ajuste avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. Cette solution est ensuite enrobée de papier aluminium afin que cette dernière ne perde pas ses propriétés chimiques qui peuvent être affecté par la lumière. Ensuite, elle est conservée dans un réfrigérateur.

A partir de cette solution on va prélever des volumes équivalents aux concentrations qu'on a voulu tester.

### II.5. Techniques expérimentales utilisées :

#### II.5.1. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est soudainement modifié d'un potentiel initial à un potentiel final ( $E = E_f - E_i$ ). Le courant produit à l'électrode est relevé en fonction du temps et correspond à la somme du courant faradique  $i_f$  et capacitif  $i_c$  (Forgot 2015).

L'avancement de la précipitation de carbonate de calcium sur une surface polarisée peut être suivi par chronoampérométrie. Comme le dépôt de carbonate de calcium recouvre la surface active disponible pour la réduction du dioxygène, le courant décroît (Chao 2013). Cette méthode a été imaginée par Ledion et coll. 1985. C'est la méthode la plus ancienne et possède de nombreuses variantes. Elle est la base des autres méthodes électrochimiques.

Le principe est lorsqu'on impose un potentiel suffisamment négatif à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier (à laquelle aucun électrolyte n'a été ajouté). Deux réactions électrochimiques sont possibles : La réduction de l'oxygène dissous et la réduction de l'eau.

Les travaux réalisés par Lin et coll. 1990 ont montré qu'au potentiel appliqué à l'électrode, la réduction de l'oxygène dissous est la réaction électrochimique prédominante dans le processus d'électrodéposition. Ainsi, au voisinage de l'électrode, d'après Gabrielli et coll. 1996, il y'aura une augmentation du pH due à la génération des ions  $\text{OH}^-$  entraînant la formation de  $\text{CO}_3^{2-}$  ce qui provoque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  sur l'électrode (Semine Ras 2018).

Les détails de l'exploitation des courbes chronoampérométriques seront développés dans le chapitre III.

#### II.5.2. Voltampérométrie :

La voltampérométrie à balayage linéaire est la plus simple des techniques voltampérométriques. Elle est généralement mise en œuvre dans une solution agitée ou avec une électrode tournante, ce qui permet d'obtenir un régime de diffusion stationnaire convectif. Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. Expérimentalement, le potentiostat n'applique pas un balayage linéaire de potentiel mais une série d'incrément de potentiel  $\Delta E$  qui constitue une rampe de potentiel en forme d'escalier. Le courant est échantillonné sur chaque marche

de potentiel, permettant de tracer la courbe du courant en fonction du potentiel. Le courant capacitif augmentant proportionnellement avec la vitesse de balayage. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode. L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié, comme le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique ou le processus de transport contrôlant cette réaction (Gibilaro 2008 et Delile 2013).

### II.5.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :

Les mesures d'impédances électrochimiques sont basées sur la mesure d'une fonction de transfert caractéristique d'un système électrochimique sous polarisation. Celui-ci est soumis à une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible niveau, à une fréquence donnée, et une réponse en courant est alors obtenue. En déterminant la fonction de transfert potentiel/courant à différentes fréquences de perturbation, il est possible de discriminer les différents processus qui interviennent sur l'électrode de travail comme les phénomènes de charge de la double couche électrique, de transport des espèces en solution ou au sein de films, de transfert aux différentes interfaces, d'adsorption des espèces sur l'électrode de travail, etc (Chao 2013).

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ . Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs. L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que les paramètres cinétiques, les coefficients de diffusion, les conductivités, les capacitances, les constantes diélectriques (Aglzim 2009).

### II.5.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

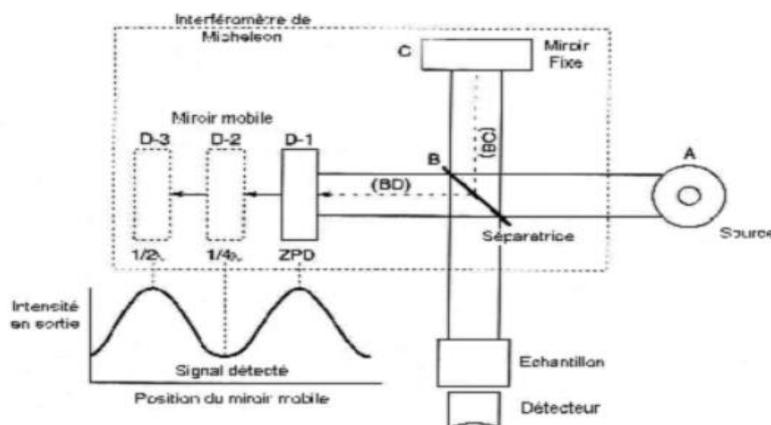
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le

matériau analysé. La spectroscopie infrarouge (notée spectroscopie IR) nous a permis de déterminer la composition chimique de nos échantillons (la poudre de persil), en nous renseignant sur la structure moléculaire des matériaux analysés.

Cette technique est basée sur l'absorbance, à une longueur d'onde ou pour un domaine d'onde donné de rayonnement IR par les groupements fonctionnels tels que OH ou CO<sub>2</sub>. Elle permet d'identifier les groupes présentés par comparaison avec les spectres d'échantillon de référence et de déterminer la nature de composé (Aidoud 2017).

Le principe de la spectroscopie IR consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement IR (entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup>) et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules. Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer. Ce bal vibrationnel et rotationnel s'effectue dans la rigueur la plus parfaite. Un spectre IR se constitue par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde  $1/\nu$ . Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectrométrie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé (Maechler 2010).

La figure suivante décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier :



**Figure II.6 :** Schéma de fonctionnement de la spectroscopie Infra-Rouge.

### II.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé les techniques électrochimiques utilisées dans ce travail, la composition chimique de l'eau de robinet de la wilaya de Bejaia et nous avons constaté que cette eau est très dur vu la valeur élevée de TH.

***Chapitre III :***  
***Résultats et***  
***discussion***

## Chapitre III

### Résultats et discussion

#### III.1. Introduction :

La wilaya de Bejaia, à l'instar des autres villes méditerranéennes, est confrontée à la problématique de l'eau. Le changement climatique, le stress hydrique et la baisse de la pluviométrie depuis trois décennies n'arrange rien (Milano 2010).

L'eau du réseau de distribution de la wilaya de Bejaia est particulièrement chargée en ions hydrogénocarbonate et carbonate et sa valeur en titre hydrotimétrique avoisine les 42°F ce qui la classe parmi les eaux très dures (voir le tableau II.2). Ses différentes propriétés font de ces eaux de parfaits candidats pour le phénomène d'entartrage.

Dans cette optique et afin de réduire au maximum les risques d'obstruction des conduites de transport d'eau potable, nous avons testé une substance écologique verte, à base d'extrait de feuilles de persil en tant qu'inhibiteur de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en utilisant comme électrolyte principale l'eau de Bejaia.

La méthode électrochimique étant la technique utilisée dans notre étude, nous allons commencer par choisir quelques paramètres permettant d'avoir un meilleur contrôle du dépôt de tartre tels que : la vitesse de balayage du potentiel et la vitesse de rotation de l'électrode. Ensuite un entartrage accéléré a été effectué en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous préalablement déterminé.

Enfin, le dernier volet de ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de persil sur la vitesse de formation de tartre. Cet effet sera évalué par trois méthodes électrochimiques : la voltamétrie linéaire (VL), la Chronoamperométrie (CA) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). La poudre de l'extrait de feuilles de persil sera analysée par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).

#### III.2. Choix des paramètres électrochimiques de dépôt de tartre :

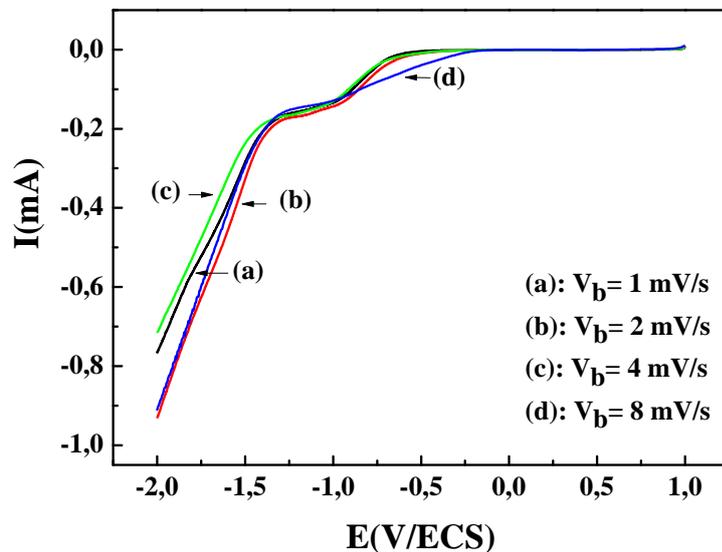
Le principal moteur pour tout entartrage accéléré est la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Avant de déterminer la valeur de ce potentiel, il est nécessaire d'explorer l'effet de la vitesse de balayage du potentiel et celle de rotation de l'électrode de travail.

### III.2.1. Vitesse de balayage de l'électrode :

Afin d'optimiser la vitesse de balayage, nous avons eu recours à la voltamétrie linéaire en faisant un balayage anodique et cathodique. Pour cela, nous avons tracé les voltamogrammes  $I=f(E)$ , en réponse de l'électrode d'or dans l'eau de Bejaia sans inhibiteur à différentes vitesses de balayage (1, 2, 4 et 8 mV/s). Le domaine de balayage du potentiel est effectué de -2 à +1V/ECS. Dans cette partie, nous n'aborderons que l'effet qu'exerce la vitesse de balayage, quant à l'allure de ces courbes, elle sera détaillée dans le paragraphe suivant (Paragraphe III.2.2).

L'examen des courbes de la figure III.1 montre que celles-ci sont presque superposables. La vitesse de balayage n'a pas d'effet notable sur le palier de réduction de l'oxygène dissous distingué par la partie variant du potentiel -0.7 V/ECS à -1.3V/ECS.

En conclusion à cette partie, nous avons opté pour l'utilisation de la vitesse de balayage de 1mV/s pour toutes les courbes de polarisation. Ce choix est dicté par le fait que cette faible vitesse permettra de rester dans le domaine stationnaire et de donner le temps à toutes les réactions possibles d'avoir lieu. Aux vitesses très élevées (8mV/s), certaines réactions peuvent être masquées ou superposées à d'autres.

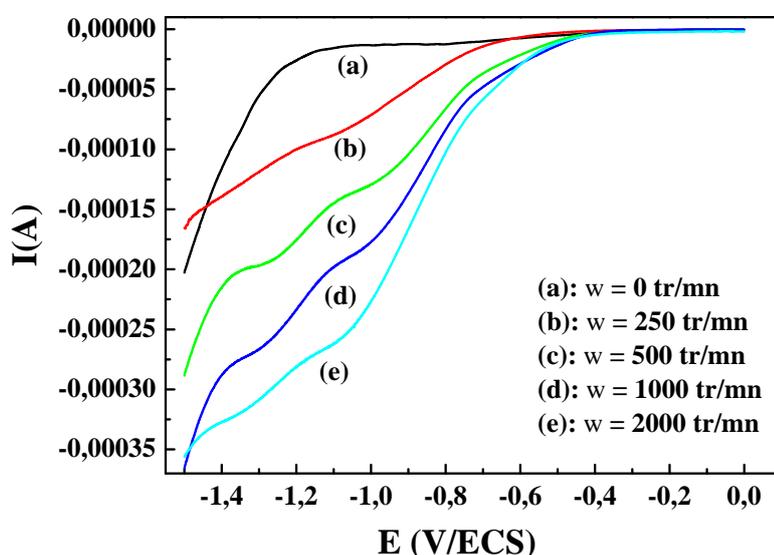


**Figure III.1 :** Courbes  $I=f(E)$  enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de balayage de potentiel.

### III.2.2. Vitesse de rotation de l'électrode de travail :

#### III.2.2.1. Détermination du potentiel imposé pour les essais chronoampérométriques :

L'influence de l'hydrodynamie et le choix du potentiel imposé ont été déterminé par le tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel obtenues sur une électrode à disque tournant en or, de surface géométrique  $0.196\text{cm}^2$ , à différentes vitesses d'agitation. Le système à trois électrodes est plongé dans l'eau de robinet de la wilaya de Bejaia en absence d'inhibiteur. Une vitesse de balayage du potentiel de  $1\text{mV/s}$  a été utilisée pour assurer des conditions stationnaires. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.2.



**Figure III.2 :** Courbes intensité-potentiel enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de rotation de l'électrode.

L'analyse de ces courbes montre une croissance progressive du courant en fonction de la polarisation cathodique, suivi d'une stabilisation caractérisée par l'apparition de deux paliers, pour enfin enregistrer une croissance rapide pour une polarisation importante.

Le domaine de stabilisation du courant (deux paliers) correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous, tandis que l'accentuation des valeurs de courant aux potentiels très cathodiques est liée à la réaction de réduction de l'eau.

Il est important de signaler que ces paliers disparaissent en présence d'un dégazage de la solution par barbotage continu d'argon, ce qui permet de les attribuer sans équivoque à la

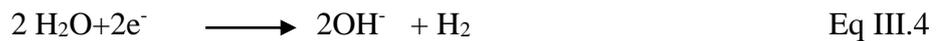
réaction de réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique (Tlili 2002, Zidoune 1996). Cette réaction se fait selon un processus global de transfert électronique à quatre électrons suivant la réaction :



Les deux vagues de réduction successives observées sous formes de deux paliers bien distincts sont attribuées au mécanisme de réduction de l'oxygène dissous effectué en deux étapes mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :

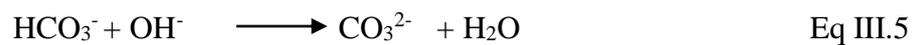


Pour une polarisation cathodique importante, un dégagement d'hydrogène intense est observé due à la réduction de l'eau :



Comment la réaction de réduction de l'oxygène dissous conduit a la formation de tartre ?

La réduction de l'oxygène conduit à la modification de l'équilibre carbonique du milieu ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ) à l'interface métallique. En produisant les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  (Eq III.2 et III.3), ces derniers transforment les hydrogènocarbonates présents en solution en carbonates, ce qui provoque la précipitation du carbonate de calcium selon :



Les deux paliers s'étendent de -0.9 V/ECS à -1.4 V/ECS. En général, la valeur du potentiel de réduction de l'oxygène dissous retenue pour les essais de l'entartrage accéléré dans la littérature est de -1 V/ECS (Teghidet 2012, Ketrane 2010, Jaouhari 2000, Barchiche 2004, Lin 1991). Dans notre cas, cette valeur se situe sur le premier palier de réduction et ce léger décalage est attribué à la chute ohmique.

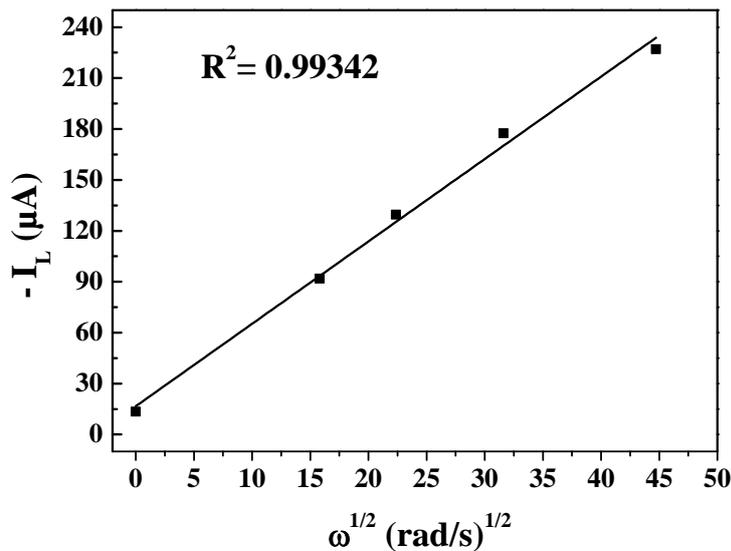
Afin de suivre les travaux de la littérature et de rester dans les mêmes conditions opératoires retenus par la majorité des chercheurs, le potentiel qui sera retenu pour le reste de travail sera -1V/ECS. Cependant nous étudierons l'effet qu'exerce le potentiel imposé sur la cinétique de formation de tartre, dans les parties suivantes.

III.2.2.2. Influence de la vitesse de rotation : Critère de LEVICH :

L'hydrodynamie est un facteur important dans les phénomènes électrochimiques. Elle permet aux espèces réagissantes d'atteindre la surface de l'électrode. Elle conditionne la nature, la vitesse et l'adhérence du dépôt formé.

Nous remarquons, sur la figure III.2, que la hauteur du palier de réduction de l'oxygène dissous augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode. Plus cette vitesse est élevée, plus l'épaisseur de la couche de diffusion est faible et plus l'apport en oxygène est important. De ce fait, le pH interfacial sera augmenté suite à l'apport des ions OH<sup>-</sup> impliquant ainsi un enrichissement en ions carbonates pour enfin favoriser la précipitation du tartre.

Afin d'expliquer l'effet de l'agitation de l'électrode, nous avons tracé l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de  $\omega^{1/2}$  pour le cas de l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia (Figure III.3).



**Figure III.3 :** Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de  $1/\omega^{1/2}$  sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.

La courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire de la forme :  $|I_l| = A + K*\omega^{1/2}$  ou A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et  $K*\omega^{1/2}$  représente la partie du courant qui varie linéairement avec  $\omega^{1/2}$  selon la loi de LEVICH.

$$I_{lim} = 0.62 n F S D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} = K \omega^{1/2}$$

Eq. III.7

Avec :

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday ( $F=96500\text{C/mol}$ )

S : surface de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ )

D : coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\omega$  : vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $\text{rad/s}$ )

$\nu$  : viscosité cinématique du milieu ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

C : concentration de l'espèce en solution ( $\text{mol/cm}^3$ )

K : constante de LEVICH ( $\text{A}/(\text{rad/s})^{1/2}$ )

Nous pouvons attribuer la valeur de A dans notre cas au courant de réduction de l'eau et le terme  $K*\omega^{1/2}$  à la réaction de réduction de l'oxygène. La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène.

Il y a lieu de signaler que pour le reste de notre étude, nous allons utiliser une vitesse de rotation de l'électrode de travail égale à 500 tr/min. Cette valeur intermédiaire à toutes celles explorées en voltamétrie est suffisante pour un bon apport d'espèces réagissantes à la surface de l'électrode

### III.3. Cinétique de précipitation du tartre en absence d'inhibiteur :

La précipitation du tartre a été étudiée par chronoampérométrie en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS). Dans cette partie, nous commencerons par traiter une courbe chronoampérométrique obtenue à l'issue de la polarisation de l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia, en exploitant tous les paramètres permettant d'évaluer la vitesse de précipitation de tartre. Ensuite nous traiterons, l'effet du potentiel imposé sur la cinétique de formation du carbonate de calcium pour mieux appuyer le choix de potentiel admis.

#### III.3.1. Dépôt de tartre par chronoampérométrie :

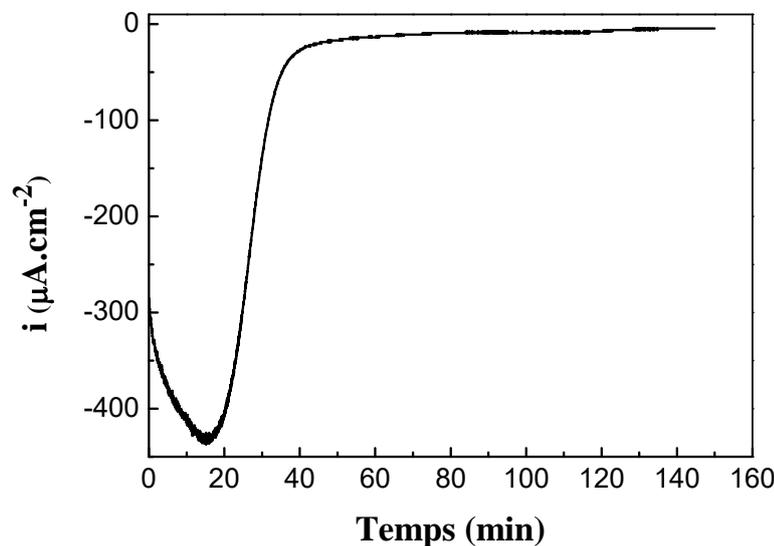
Lorsqu'on impose le potentiel de réduction de l'oxygène dissous, on enregistre la réponse du courant en fonction de temps. Tel qu'il est expliqué auparavant, la production d'ions hydroxydes entraîne une élévation du pH local ce qui entraîne la précipitation de tartre selon la réaction suivante :



Le dépôt formé recouvre peu à peu la surface de l'électrode et isole progressivement le métal de la solution. Le courant de réduction de l'oxygène dissous se voit décroître jusqu'à aboutir à des valeurs négligeables appelées « courant résiduel » lorsque le dépôt devient compact.

La courbe de la figure III.4 représente la variation de la densité de courant en fonction de temps de l'électrode en or plongée dans l'eau de Bejaia, en réponse à un potentiel imposé de -1 V/ECS.

Cette courbe présente une allure décroissante reflétant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le dépôt de tartre, suivie d'un palier bien visible dont les valeurs de densité de courant sont très faibles. C'est au cours de la première étape (décroissance) que se produit la germination et à ce stade les premiers cristaux de  $\text{CaCO}_3$  apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution du courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue ce qui assure le passage de courant. Tant qu'on continue à polariser, le voisinage de l'électrode reste basique et la précipitation du tartre se poursuit jusqu'à ce que la surface soit totalement recouverte, ce qui conduit à des valeurs de courant quasiment nulles.



**Figure III.4 :** Courbe chronoampérométrique enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.

Les paramètres permettant de caractériser le dépôt de tartre formé sont :

- Le temps d'entartrage ( $t_E$ ) : il est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec l'axe de temps. Plus  $t_E$  est faible plus l'eau est entartrante.
- La densité de courant résiduelle ( $i_{res}$ ) ou le courant résiduel ( $I_{res}$ ): c'est la valeur enregistrée au temps long d'électrodéposition au moment de la formation de dépôt. Plus  $i_{res}$  est faible, plus le dépôt est compact et isolant.
- L'indice d'entartrage( $I_E$ ) : il mesure le degré d'agressivité de l'eau à analyser. Il est défini par  $I_E=1000/t_E$  (Lédion et coll 1985). La classification des eaux en fonction de  $I_E$  est comme suite :

Eau extrêmement antartante :  $100 < I_E < 1000$

Eau très entartrante :  $15 < I_E < 100$

Eau moyennement entartrante :  $5 < I_E < 15$

Eau peu entartrante :  $0,5 < I_E < 5$

Cependant, la valeur de cet indice dépend des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de traitement de l'électrode, potentiel imposé, température,...etc) (Labioud 2010).

Ce facteur n'a pas de signification absolue. Par contre ; il peut nous renseigner sur l'efficacité d'un traitement anti-tartre effectué dans les mêmes conditions ou bien de juger l'efficacité d'un appareil anti-dépôt.

Cholet et coll. (1988) donnent également une définition à l'indice d'entartrage ou encore appelé « indice d'efficacité » d'un traitement par la relation :

$$IE = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N)/2} * 100 \quad \text{Eq. III.9}$$

Avec :

$t_T$  : temps d'entartrage de l'eau traitée

$t_N$  : temps d'entartrage de l'eau non traitée

si  $IE > 0$  : le traitement anti-tartre est efficace

$IE = 0$  : le traitement est inefficace

$IE < 0$  : l'eau est plus entartrante après traitement.

Les paramètres caractéristiques de cette eau sont regroupés dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Paramètres caractéristiques de la figure III.4 :

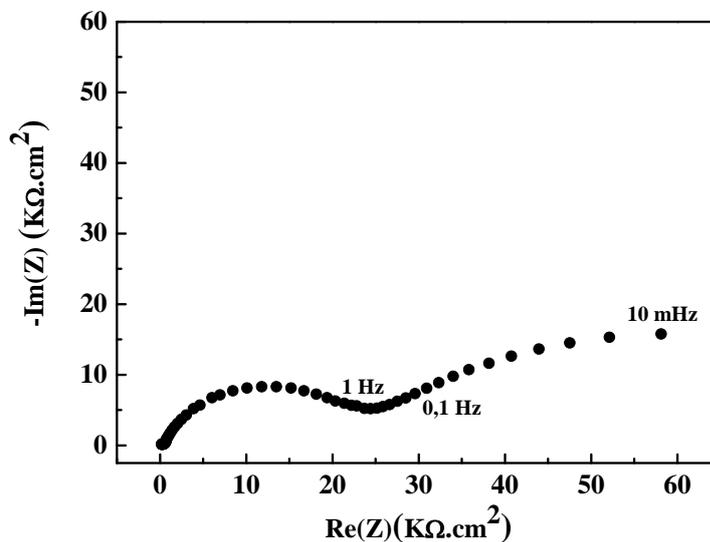
$i_0$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{res}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$t_E$ (min)	$I_E$ ( $\text{min}^{-1}$ )
-58	-1	34	28.8

La valeur d'indice d'entartrage est de  $50 \text{ min}^{-1}$ , ce qui permet de classer l'eau de Bejaia parmi les eaux très entartrantes.

Les valeurs de temps d'entartrage et de la densité de courant résiduelle nous informent que le dépôt formé est compact et adhérent à la surface de l'électrode en or.

### III.3.2. Caractérisation du dépôt formé par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :

Dans le but de caractériser le dépôt de tartre formé sur une électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia, nous avons tracé le diagramme d'impédance enregistré en circuit ouvert. Cette mesure a été obtenue en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de 10 mV. Le résultat est représenté sous forme d'un spectre de Nyquist pour des valeurs de fréquence comprises entre 100 KHz et 10 mHz (figure III.5).



**Figure III.5** : Diagramme SIE sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.

Nous observons sur ce diagramme, l'apparition d'une boucle aplatie en haute fréquence relative au transfert de charge et une deuxième boucle à basses fréquences qui commence à se former et qui est relative à la diffusion normale au sein de la solution. L'analyse de ce

diagramme est complexe du fait de la présence de deux réactions parallèles : la réaction de l’oxygène dissous et la réduction de l’eau.

La capacité de double couche est un facteur qui nous renseigne sur la surface active de l’électrode de travail. Elle se calcule par la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad \text{Eq. III.10}$$

Avec :

$C_{dc}$  : capacité de la double couche ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )

$f_{max}$  : fréquence maximale correspondant au sommet de la première boucle (Hz)

$R_{tc}$  : résistance de transfert de charge  $\Omega.\text{cm}^2$

Le tableau III.2 regroupe les paramètres extraits du diagramme de Nyquist.

**Tableau III.2** : Paramètres extraits de diagramme de Nyquist enregistré sur l’électrode d’or plongée dans l’eau de Bejaia.

$R_e$ ( $\Omega$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
<b>1071</b>	$124.10^3$	0,65

Nous remarquons que la valeur de la capacité de double couche est extrêmement faible, ce qui signifie que la surface active est relativement réduite et par conséquent, le dépôt formé est très compact. Ce résultat est en parfaite conformité avec la valeur de densité de courant trouvée en chronoampérométrie.

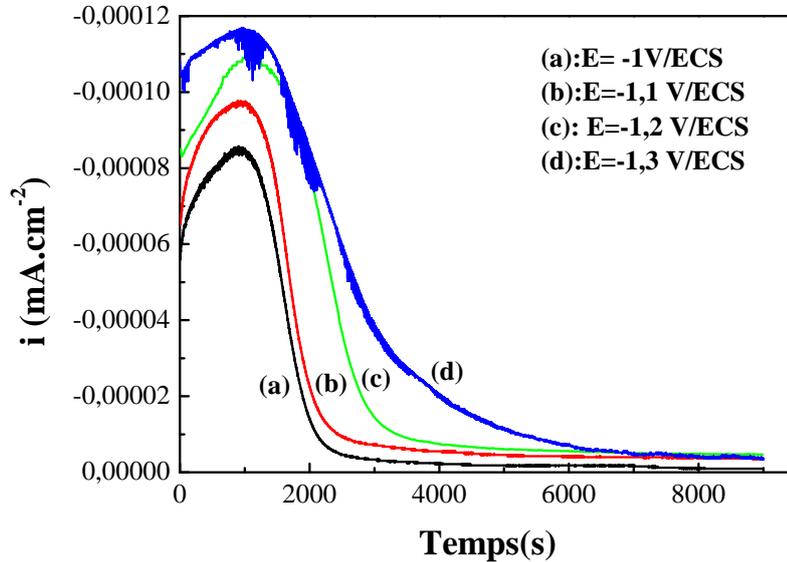
### III.3.3. Effet du potentiel imposé :

Avant d’étudier l’inhibition chimique du phénomène d’entartrage, nous aborderons dans cette partie l’effet qu’exerce le potentiel de réduction de l’oxygène dissous et pourquoi avons-nous opté pour la valeur de -1 V/ECS ?

Nous avons choisi quatre potentiels qui se trouvent sur le palier, pour mettre en évidence l’effet de la surtension cathodique sur la cinétique de l’entartrage (-1V/ECS, -1.1V/ECS, -1.2V/ECS et -1.3V/ECS).

La figure III.6 représente les courbes CA enregistrées pour différents potentiels. Le premier point observé est la variation du courant initial. Celui-ci augmente avec le potentiel cathodique.

La quantité d'oxygène réduite devient plus importante et par conséquent le pH interfacial aussi. Jaouhari (2000) pense que le potentiel agit beaucoup plus sur la cinétique, mais change peu l'épaisseur finale du tartre puisque le palier de stabilisation du courant en fin d'électrodéposition garde relativement la même valeur indépendamment du potentiel.



**Figure III.6 :** Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode d'or à différents potentiels imposés.

Le tableau III.3 regroupe les paramètres extraits des courbes chronoampérométriques.

**Tableau III.3 :** Paramètres extraits des courbes CA

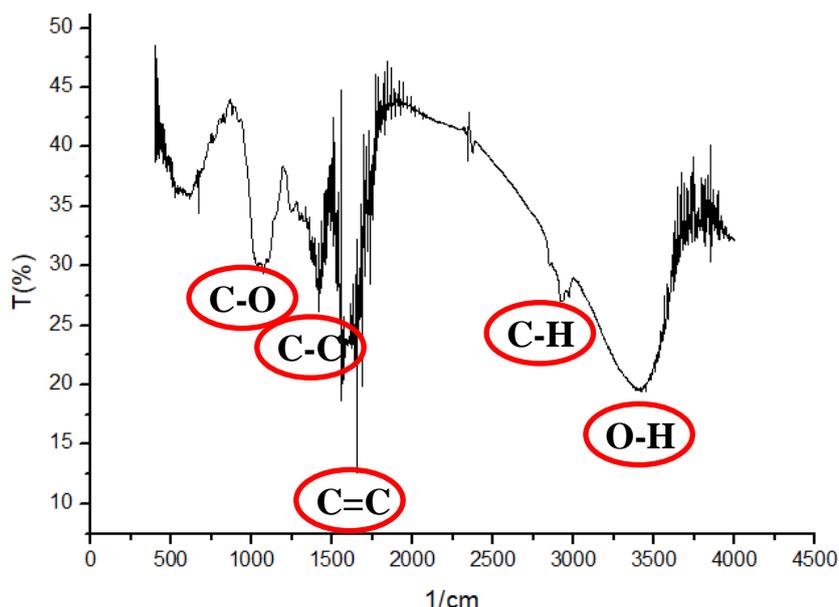
E(V/ECS)	-1	-1.1	-1.2	-1.3
$I_0(\mu A)$	-58	-67	-85	-108
$I_{res}(\mu A)$	-1	-3.3	-4.9	-3.7
$t_E$ (s)	2089	2225	2957	3707
$I_E$ ( $s^{-1}$ )	0.48	0.45	0.34	0.27
$I_E$ ( $min^{-1}$ )	28.8	27	20.4	16.2

Nous avons conclu que le choix du potentiel est une étape déterminante pour l'entartrage électrochimique. Choisir des potentiels très cathodiques nous rapprocherai du dégagement gazeux, ce qui fragilisera la  $CaCO_3$  déposé. De plus, les essais d'entartrage accéléré ont été largement étudié et le potentiel opté été toujours de -1 V/ECS. C'est pour ces raisons que ce potentiel-là est retenu durant toute notre étude.

### III.4. Test de pouvoir anti - tartre de l'extrait de feuilles de persil :

#### III.4.1. Caractérisation de la poudre de l'extrait de plante par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier :

Le résultat d'analyse de la poudre des feuilles de persil par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) est représenté sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Spectre FTIR de la poudre de feuilles de persil.

Le spectre obtenu enregistre une multitude de pics, reflétant la complexité de la nature de la poudre. Nous citons les bandes les plus apparentes

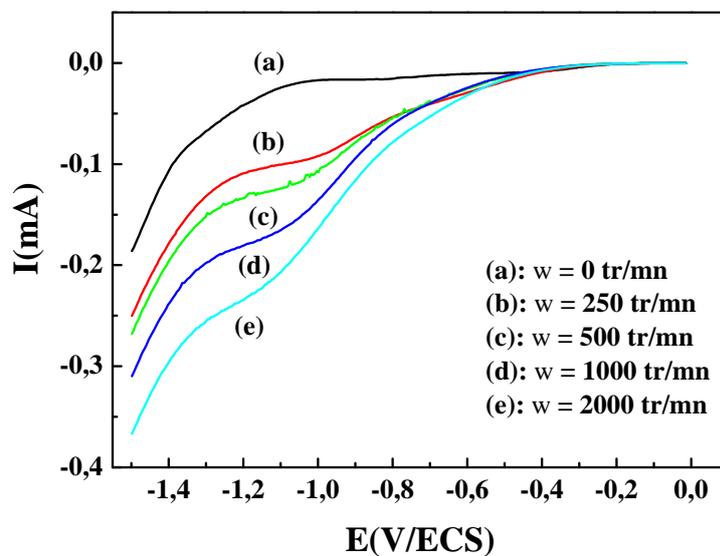
- Bande large et intense située à  $3500 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H.
- La bande située vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.
- Les pics d'intensités moyennes et faibles entre  $1700$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=C.
- La bande située vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibration d'élongation C-C.
- Les bandes situées entre  $1000$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O.

Les bandes d'absorption relevées indiquent la présence de composé phénoliques, carboxylés et insaturés. Ce qui est en accord avec la littérature qui révèle la présence des polyphénols, des tanins, des flavonoïdes ... qu'on trouve pratiquement dans les feuilles de persil

Le persil est réputé pour être riche en composés phénoliques tels que le 3-O-glucosides de quercétoles. Il est aussi riche en apéginine et en carotanoïde. De plus c'est une très bonne source en vitamine C ( $C_6 H_8 O_6$ ).

#### III.4.2. Evaluation du pouvoir anti-dépôt du persil par voltamétrie :

Afin de tester l'efficacité de la plante en tant qu'inhibiteur d'entartrage, nous avons tracé les courbes intensité-potential de l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia contenant 50 ppm en extrait de feuilles de persil (Figure III.8).



**Figure III.8 :** Courbe intensité-potential enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia contenant 50 ppm de l'extrait de feuilles de persil.

L'ajout de l'inhibiteur permet de développer deux aspects :

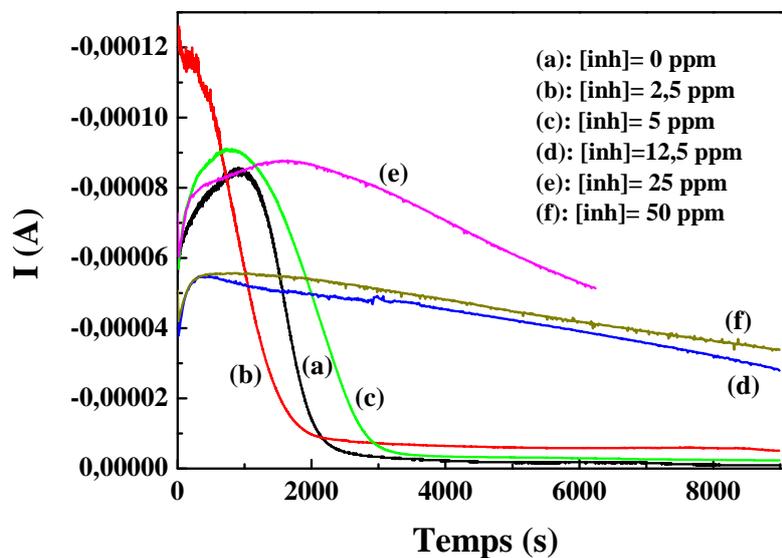
**Premier aspect :** Disparition des deux paliers et présence d'un seul dont la gamme de potentiel est considérablement réduite.

**Deuxième aspect :** Léger décalage des potentiels de réduction de l'oxygène dissous vers des valeurs plus cathodiques.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons constater un effet bien notable de la plante. Celle-ci permet la diminution de la réduction de l'oxygène.

### III.4.3. Evaluation de pouvoir anti-dépôt du persil par chronoampérométrie :

L'extrait de feuille de persil a été testé dans l'eau de Bejaia en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) à une électrode d'or pendant 150 min de polarisation. Une large gamme de concentration a été balayée et seules celles qui présentent un effet notable sont présentées dans la figure III.9.



**Figure III.9 :** Courbes chronoampérometriques enregistrees sur l'electrode d'or plongee dans l'eau de Bejaia en presence de differentes concentrations en extrait de persil.

L'analyse de ces courbes montre que

- Pour la concentration de 2.5 ppm en composé extrait de persil , la plante permet de ralentir l'amorçage ou la germination du carbonate de calcium du fait que la valeur du courant initial est largement plus grande que celle en absence de tartrifuge. Cependant, cet effet est très vite dissipé car la courbe présente une chute brusque du courant reflétant ainsi la croissance de dépôt. Quant à la valeur du courant résiduel, il est légèrement plus important avec 2.5 ppm en substance verte, ce qui dénote de la présence d'un dépôt moins compact en fin d'électrodéposition.

- La présence d'une concentration de 5 ppm retarde la précipitation du carbonate de calcium en regard de la valeur du temps d'entartrage qui est passé de 20 minutes à 47 minutes. Certes, l'inhibiteur retarde la cristallisation du tartre mais une fois le dépôt est formé, le tartrifuge n'est plus efficace et le tartre en fin de polarisation est aussi compact.
- A partir de 12.5 ppm, l'inhibiteur présente un autre mode d'action. Il n'empêche pas la germination mais retarde largement la croissance des cristaux ce qui donne des valeurs de courants résiduels beaucoup plus importants. Ceci signifie que la surface active de l'électrode est plus grande en présence de l'extrait de persil.

Une autre propriété de cet inhibiteur est son action par effet de seuil. La hauteur des paliers augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur jusqu'à la teneur de 25 ppm puis diminue. De ce fait, la concentration efficace de l'extrait de persil est de 25 ppm.

**Tableau III.4** : Paramètres tirés des courbes chronoampérométriques de la figure III.9 :

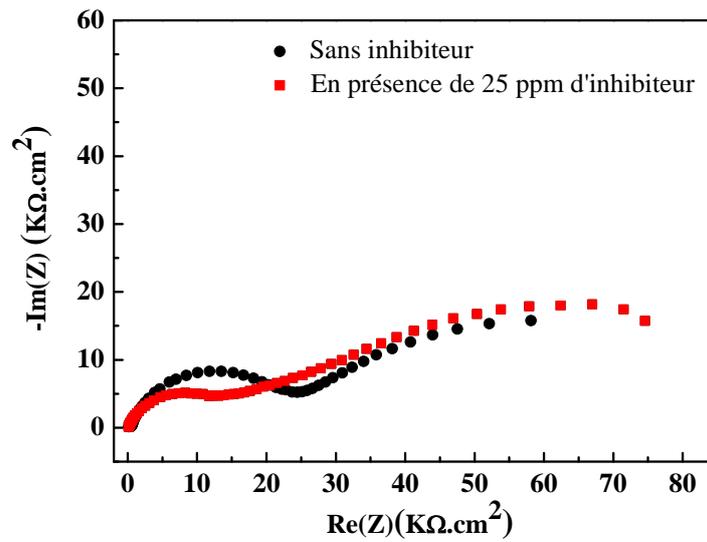
Concentration en extrait de persil (ppm)	0	2,5	2	12,5	25	50
$I_{res}(\mu A)$	-1	-6	-2	-30	-51	-35

#### III.4.4. Evaluation du pouvoir anti-dépôt de persil par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :

Les deux spectres d'impédance sur le plan Nyquist, caractéristiques de l'interface d'or-film de dépôt recueilli après 150 minutes de polarisation sans et avec l'incorporation de la concentration efficace de l'extrait de persil (25ppm) sont illustrés sur la figure III.10.

La valeur de la résistance en haute fréquence, attribuée à la résistance de l'électrolyte est légèrement affectée par l'ajout de l'extrait de feuilles de persil. Elle passe de  $7,20 \Omega/cm^2$  à  $0,66 \Omega/cm^2$  en ajoutant 25 ppm d'inhibiteur. Cet effet est dû au changement de la composition de la solution. Nous observons que le diamètre de la boucle en haute fréquence diminue considérablement avec l'incorporation de la concentration en tartrifuge, ce qui signifie que le taux de recouvrement de l'électrode de travail a diminué.

Vu les conditions que prévoit la pandémie de COVID-19 et le manque important de temps, nous n'avons pas pu tester d'autres concentrations en inhibiteur.



**Figure III.10 :** Spectre SIE d'une électrode en or plongée dans l'eau de Bejaia avec et sans la concentration efficace en tartrifuge.

### III .5. Conclusion :

L'effet d'extraits de feuilles de persil sur le phénomène d'entartrage a été étudié par des méthodes électrochimiques, ce qui a permis de tirer les résultats suivants :

- La vitesse de balayage du potentiel n'a pas d'influence significative sur les courbes de polarisation
- L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode permet d'augmenter le flux de matière vers l'électrode de travail
- L'incorporation de petites quantités d'extrait de feuilles de persil (de l'ordre de ppm) révèle un effet anti-dépôt bien significatif
- La concentration efficace de cet inhibiteur vert est de 25 ppm.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Notre travail est axé sur l'inhibition du phénomène d'entartrage à l'échelle de laboratoire en utilisant une méthode purement électrochimique : la chronoampérométrie cette technique d'entartrage accéléré à potentiel imposé donne une information globalisée sur la cinétique de dépôt de tartre ainsi que sur l'efficacité d'un traitement anti-incrustant.

Nous avons étudié la déposition du tartre sur une électrode en or et nous avons choisi un électrolyte principal qui est l'eau du réseau de distribution de la wilaya de Bejaia, connu pour son cratère dur.

Avant d'entamer le volet de l'inhibition, nous avons tout d'abord exploré l'effet qu'exercent certains paramètres électrochimique sur la formation du tartre : la vitesse de balayage, la vitesse de rotation de l'électrode de travail et le potentiel réduction de l'oxygène dessous.

L'exploitation de ces résultats nous ont permis d'optimiser les valeurs de  $V_b$ ,  $W$  et  $E_{imp}$ .

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons testé l'efficacité d'une substance verte, écologique, biodégradable et respectueuse de l'environnement vis-à-vis de la précipitation du tartre.

L'extrait de feuilles de persil (*petroselinum crispum*) a été d'abord analysé par spectroscopie Infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR) puis testé en utilisant trois méthode électrochimique : la voltamétrie linéaire ( $v_L$ ), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les principaux résultats obtenus sont :

- la vitesse de balayage du potentiel n'a pas d'influences significatives sur les courbes de polarisation, ce qui nous a permis de choisir la valeur de 1 mV/s pour le tracé des courbes intensité-potentiel qui assure les conditions stationnaires.
- L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode permet d'augmenter le flux de matière vers l'électrode de travail, ce qui constitue un accélérateur des réactions électrochimique. L'évolution du courant ( $I$ ) en fonction de  $\omega^{1/2}$ , évolue linéairement, cependant la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ce qui signifie que nous sommes en présence d'un régime cinétique mixte, à savoir diffusion et transfert de charge.

- Le tracé des courbes intensité –potentiel a permis de situer le palier de réduction de l'oxygène dissous et afin de choisir le potentiel adéquat, nous avons testé plusieurs valeurs de  $E_{imp}$  (- 1 V/ECS, -1,1 V/ECS, -1,2 V/ECS et -1,4 V/ECS) et nous avons opté pour la valeur de -1,1 V/ECS pour mieux se rapprocher des conditions opératoires utilisées par de nombreux spécialistes du tartre.
- L'analyse de la poudre de l'extrait de feuilles de persil montre une richesse en groupements hydroxyle et carboxyles qui sont les principaux constituants des flavons, des tanins, des acides carboxyliques et de la vitamine C.
- L'incorporation de petites quantités d'extrait de feuilles de persil (de l'ordre de ppm) révèle un effet anti-dépôt bien significatif. La voltamétrie linéaire a permis de constater que 50 ppm de l'extrait étaient suffisant pour réduire la largeur du palier de réduction de l'oxygène dissous (principal moteur de l'entartrage électrochimique) et déplace les courbes de polarisation vers des valeurs légèrement plus cathodique. La chronoampérométrie a pu faire ressortir l'effet inhibiteur prononcé de la plante. Les valeurs du courant résiduel sont nettement plus importantes en présence de l'inhibiteur, ce qui indique que la surface active de l'électrode de travail est beaucoup plus active et les sites actifs sont plus libres. Cet inhibiteur agit par effet de seuil et la concentration efficace semble être 25 ppm en extrait de feuilles de persil. La dernière technique électrochimique, la SIE, a confirmé les résultats de la voltamétrie linéaire et de la chronoampérométrie. La hauteur de la boucle en haute fréquence est nettement plus petite en présence de la concentration efficace en extrait de feuilles de persil (25 ppm), ce qui dénote de l'effet bénéfique que possède cette plante.

Vu le temps imparti à la réalisation de ce travail et les conditions liées à la pandémie du COVID-19, nous n'avons pas pu compléter le programme tracé, à savoir la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et pourquoi pas par la microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, nous aurions aimé tester d'autres parties de la plante (grains et tiges du persil) et de comparer leur efficacité inhibitrice. Tout ceci sera considéré comme perspectives pour la suite de cette étude.

*Références  
bibliographiques*

## Références bibliographiques

Adouane S.

2016. Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région méridionale des Aurès. Mémoire de magister. Université de Biskra.

Aglzim E. H.

2009. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe d'une pile à combustible en charge « Evaluation de l'influence de l'humidité ». Thèse de doctorat. Université de Nancy, France.

Agyare C., Appiah T., Boakye Y. D., Apenteng J. A.

*Petroselinum crispum*: A review. Medicinal spices and vegetables from Africa, p 527-547.

Aidoud R.

2017. Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kebira. Thèse de doctorat. Université de Setif.

Antoine P., Jean S. R.

Procédés physiques de détartrage : aspect minéralogique, p 208-218.

Attar T.

2014. Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.

Bakhti, K.

2007. Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eaux dans la région de Ouargla-Touggourt : étude sur site. Thèse de doctorat. Université de Ouargla.

Barchiche C.E.

2004. Caractérisation et cinétique de formation de dépôt calcomagnésiens sur l'acier en eau de mer artificielle. Thèse de doctorat. Université de la Rochelle, France.

Belarbi Z.

2009. Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts. Mémoire de magister. Université Abderahmane Mira – Bejaia.

Benkhigne O., Ben Akka F., Salhi S., Fadli M., Douira A., Zidane L.

2014. Catalogue des plantes médicinales utilisées dans le traitement du diabète dans la région d'Al Haouz-Rhamna (Maroc). *Journal of Animal & Plant Sciences*. p 3539-3568.

Benslimane S.

2017. Etude chimique des eaux naturelles en Algérie : développement expérimentales et de calcul pour l'étude des propriétés et du traitement. Thèse de doctorat. Université de Batna.

Chao Y.

2013. Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, France.

Chapus L.

2018. Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, France.

Cholet J. L., Ledion J.

1988. Evaluation expérimentale d'un appareil antitartre magnétique. TSM. p 435-442.

Douglas S. C., Russolina B. Z., Sonia S.C.

2011. Phenolic chemical composition of *petroselinum crispum* extract and its effect on haemostasis. *Naturel product communication*. p 961-964.

Dekkouche S., Bechar B.

2014. Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub>. Mémoire de master, Université de Bejaia.

Dellile S.

2013. Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide. Thèse de doctorat. Université François – Rabelais de Tours, France.

El Mutaz I., Abd El-Aleem F., Al Arifi A.

2011. Corrosion and scale formation Problems in water systems. *International conference on water, energy and the environment*.

Elfil H., Roques H.

2001. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation. J. de la société chimique de Tunisie Vol.4, N°9.

Elkouadi N.

2016. Inhibition de l'entartrage par l'extrait de feuilles d'olivier. Mémoire de master. Université de Boumerdès.

Forget A.

2015. Caractérisations électro- et spectroélectrochimique d'électrodes d'ITO planes et nanostructurées modifiées par des sondes organophosphorées. Thèse de doctorat. Université Paris Diderot (Paris 7), France.

Gibilaro M.

2008. Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France.

Hadfi A.

2012. Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. Thèse de doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, Maroc.

Hanafi Y.

2005. Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylène diphosphonique cas de la pompe à vide de la papeterie de Baba Ali. Mémoire de magister. Université de Boumèrdes.

Jaouhari R.

2000. Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux. Thèse de doctorat. Université de Rabat, Maroc.

Ketrane R.

2010. Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien. Thèse de doctorat. Université de Caen, France et université de Bejaia, Algérie.

Laama H.

2015. Etude de l'activité antibactérienne et antioxydante de l'huile essentielle de *Petroselinum Sativum* de la région d'Ain Defla. Mémoire de master. Université de Khemis Miliana.

Labiod K.

2010. Etude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition. Mémoire de magister. Université de Constantine.

Lamartie A., Badoc A., Deffieux G., Carde P.

1993. Etude des arylpropènes extrait de l'huile essentielle des fruits de persil (*petroselinum crispum*). Bull. Soc. Pharm. Bordeaux. (132) p 90-98.

Ledion J., Leroy P., Labbé J. P.

1985. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré. TSM-L'eau. p 323-328.

Lin W.

1991. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique. Thèse de doctorat. Université de Paris VI, France.

Maechler L.

2010. Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France.

Mazerieu.

2016. Développement de capteurs électrochimiques basés sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes. Thèse de doctorat. Université de Rennes, France.

Meddahi K.

2014. Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt. Mémoire de magister. Université de Boumèdes.

Milano M.

2010. Les impacts prévisibles du changement climatique sur les ressources en eau de quatre grands bassins versants Méditerranéens. Plan Bleu.

Ouafi N. , Moghrani H., Maachi R.

2015. Influence du procédé de séchage des plantes aromatiques et médicinales sur le rendement en huile essentielle (cas de trois menthes). 5<sup>ème</sup> séminaire Maghrébin sur les Technologies du Séchage (SMSTS'2015). Ouargla (Algérie). 22 au 24 Novembre.

Sarwar S., Ayyub M.A., Rezgui M., Nisar S., Jimbani M. I.

2016. Parsley: A review of habitat, phytochemistry, ethnopharmacology and biologicalactivities. International Journal of Chemical and Biochemical Sciences. p 49-55.

Semine ras H.

2018. Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures. Thèse de doctorat. Université de Constantine.

Souilah N.

2018. Etude de la composition chimique et des propriétés thérapeutiques traditionnelles et modernes des huiles essentielles et des composés phénoliques de quelques espèces du Nord-est algérien. Thèse de doctorat. Université de Constantine.

Stitou M. Z.

2017. Etude de l'activité antioxydant des extraits de *Petroselinum crispum* (Persil). Mémoire de master. Université de Tlemcen.

Teghidet H.

2012. Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Thèse de doctotat. Université de Paris VI , France et Université de Bejaia, Algerie.

Tlili M M.

2002. Etude des mécanismes de precipitation de carbonate de calcium. Application a l'entartrage. Thèse de doctorat. Université de Sfax, Tunisie.

Zbalah H., Belarbi Y.

2018. Effet de séchage des plantes médicinales de la famille des Lamiacées (Romarin) sur l'activité antibactérienne. Mémoire de master. Université de Mostaganem.

Zidoune M.

1996. Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de doctorat. Université de Paris VI, France.

## Résumé

La présence des ions calcium et carbonate dans l'eau de robinet provoque des dépôts de tartre. Le phénomène d'entartrage est influencé par plusieurs paramètres à savoir le pH, la composition de l'eau en sels, la température et la nature des conduites. Afin de lutter contre ce phénomène qui touche pratiquement tous les secteurs, diverses méthodes ont été recherchées et testées. Notre étude porte sur l'évaluation de l'inhibition du pouvoir entartrant de l'eau de robinet de la wilaya de Bejaia, par voie électrochimiques en présence d'un inhibiteur écologique qui ne nuit pas à l'environnement. Cet inhibiteur vert est l'extrait de feuilles de persil. Il est réputé pour ces activités anti oxydantes. La formation de carbonate de calcium est formée et suivie par des méthodes électrochimiques. Nous avons montré en analysant les courbes chronoampérométriques que l'eau de robinet de la wilaya de Bejaia est très entartrante. Les résultats préliminaires rendent compte de l'efficacité de l'extrait de feuilles de persil et la concentration de 25 ppm semble être la concentration efficace.

**Mots clés :** Entartrage, feuilles de persil, inhibiteur vert, carbonate de calcium, eau de Bejaia.

## Abstract

The presence of calcium and carbonate ions in tap water causes scale deposits. The scaling phenomenon is influenced by several parameters, namely the pH, the salt composition of the water, the temperature and the nature of the pipes. In order to combat this phenomenon which affects virtually all sectors, various methods have been researched and tested. Our study concerns the evaluation of power scaling inhibition of tap water from the state of Bejaia, by electrochemical means in the presence of an ecological inhibitor that does not harm the environment. This green inhibitor is the extract of parsley leaves. It is renowned for its anti oxidant activities. The formation of calcium carbonate is formed and monitored by electrochemical methods. We have shown by analyzing the chronoamperometric curves that tap water in the wilaya of Bejaia is very calcifying. Preliminary results show the effectiveness of the parsley leaf extract and the concentration of 25 ppm appears to be the effective concentration.

**Key words:** Scale, parsley leaves, green inhibitor, calcium carbonate, Bejaia water.